Beiträge
zur Kenntnis von Hydrazonen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

vorgelegt von

Theodor Lobenstein

aus **Hann.-Münden.**

ACAD.
LUG. BAT.
BIBL.

Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1909.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Beckmann und **Hantzsch.**

Leipzig, den 29. April 1909.

Der Procancellar.
Köster.

Meiner lieben Mutter
und dem Andenken meines Vaters.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546827_0082

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimrat Professor Dr. E. Beckmann,

erlaube ich mir an dieser Stelle für das mir jederzeit bewiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Zu besonderem Danke bin ich auch

Herrn Privatdozenten Dr. G. Lockemann

verpflichtet, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab und mich bei derselben durch seine Ratschläge in liebenswürdigster Weise unterstützte.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

I. Zur Kenntnis der Hydrazone des p-Benzoylphenylhydrazins 9—20

Einleitung 9

Darstellung des p-Benzoylphenylhydrazins 10

Einwirkung von Formaldehyd auf das p-Benzoylphenylhydrazin 12

Darstellung des Äthyliden-p-Benzoylphenylhydrazons 17

II. Beiträge zur Kenntnis des Äthylidenphenylhydrazons . 21—68

Einleitung 21

A. Versuche, durch Benzoylierung des Äthylidenphenylhydrazons mit dem einfachen Benzoylchlorid das der α-Form entsprechende Derivat herzustellen 22

B. Einwirkung von p-Nitrobenzoylchlorid auf das Äthylidenphenylhydrazon

Einleitung 27

Einwirkung von p-Nitrobenzoylchlorid auf freies Phenylhydrazin bei Gegenwart

a) von Natronlauge 28

b) von Natriumkarbonatlösung 29

Gewinnung des Di-p-Nitrobenzoylphenylhydrazins . . 30

c) von Pyridin 35

Einwirkung von p-Nitrobenzoylchlorid auf das Äthylidenphenylhydrazon bei Gegenwart

d) von Natronlauge 36

e) von Natriumkarbonatlösung 37

f) von Pyridin 38

Darstellung der p-Nitrobenzoylverbindung des Äthylidenphenylhydrazons 38

Konstitutionsaufklärung des p-Nitrobenzoylproduktes des Äthylidenphenylhydrazons

a) Reduktionsversuche 42

Darstellung des p-Nitrobenzanilides 43

Reduktion des p-Nitrobenzanilides zu p-Amidobenzanilid 44

Reduktion des p-Nitrobenzoylproduktes des Äthylidenphenylhydrazons

α) mittelst Zinns und konzentrierter Salzsäure . . 45

β) mittelst Zinkstaubs und verdünnter Schwefelsäure 46

Darstellung des p-Nitrobenzäthylanilides 48

Reduktion des p-Nitrobenzäthylanilides zu p-Amidobenzäthylanilid 49

Seite

b) Verseifungsversuche
α) mit alkoholischer Kalilauge 51
β) mit rauchender Salzsäure 54
Verseifung des Reduktionsproduktes des p-Nitrobenzoyl-äthylidenphenylhydrazons mittelst rauchender Salzsäure im Bombenofen 57
Darstellung der p-Äthylamidobenzoesäure 59
Synthese des Reduktionsproduktes des p-Nitrobenzoyl-äthylidenphenylhydrazons (des p-Äthylamidobenzanilides) 61
Kondensationsversuche des p-Nitrobenzoyläthylidenphenylhydrazons
a) mit Phosphorpentoxyd 66
b) mit Zinkchlorid 66
C. Versuche, das p-Nitrobenzoylderivat des hochschmelzenden Äthylidenphenylhydrazons darzustellen 67
III. Schlußbetrachtung . . . . . 69—75
Zusammenfassung 75
Anhang: Erfahrungen bei der organischen Elementaranalyse 77

I. Zur Kenntnis der Hydrazone des p-Benzoylphenylhydrazins.

Einleitung.

Die bei den Phenylhydrazonen wiederholt beobachtete Isomerie ist zwar schon öfters der Gegenstand näherer Untersuchung gewesen, allein immer noch nicht zur Genüge aufgeklärt.

Für das Studium der Isomerieerscheinungen bei den Aldehydhydrazonen vom stereochemischen Gesichtspunkte aus erscheinen die Hydrazone der aliphatischen Aldehyde mit wenig Kohlenstoffatomen und infolgedessen kleinem Moleküle wohl am geeignetsten, weil man erwarten kann, daß hier die sterischen Behinderungen für die Gewinnung isomerer Stickstoffderivate (d. h. bei nachträglichem Ersatz des Imidwasserstoffes durch irgend ein einwertiges Radikal) sich am wenigsten bemerkbar machen werden.

Das erste derartige Stickstoffderivat ist von Lockemann und Liesche[1]) dargestellt worden, nämlich ein Benzoylderivat des Acetaldehydphenylhydrazons, ohne daß es gelungen wäre, zwei Isomere zu erhalten, die den beiden isomeren Acetaldehydphenylhydrazonen vom Smp. 57° und 98—101°[2]) entsprechen würden.

Es sollte nun zunächst versucht werden, andere isomere Hydrazone der niederen aliphatischen Aldehyde darzustellen, um an diesen Verbindungen die Isomerieerscheinungen näher zu studieren.

---

[1]) Liebigs Ann. **342**, 14—50 (1905).

[2]) Lockemann und Liesche, l. c.

Propylaldehyd[1]) und Butylaldehyd[2]) gehen mit dem gewöhnlichen Phenylhydrazin nur flüssige, schwer charakterisierbare Verbindungen ein; durch Vergrößerung des Hydrazinkomplexes lag aber die Möglichkeit vor, auch die obigen Aldehyden entsprechenden Hydrazone in fester, kristallinischer Form zu gewinnen und vielleicht eine größere Stabilität der einzelnen Isomeren zu erzielen, als beim Acetaldehydphenylhydrazon der Fall ist.

Als ein Hydrazin von großem Moleküle schien für diese Versuche das p-Benzoylphenylhydrazin geeignet.

Ruhemann und Blackman[3]) haben das p-Benzoylphenylhydrazin

$$\overset{4}{C_6H_5}COC_6H_4\overset{1}{NHNH_2}$$

zuerst dargestellt und eine Reihe von Aldehyden, Ketonen und ähnlichen Verbindungen darauf einwirken lassen. Die entstandenen Produkte haben sie beschrieben,[4]) ohne auffallenderweise der Reaktionsprodukte zwischen p-Benzoylphenylhydrazin einerseits und Formaldehyd, Acetaldehyd, Propion- wie Butylaldehyd anderseits Erwähnung zu tun.

Darstellung des p-Benzoylphenylhydrazins.

Zunächst wurde aus Anilin und Phtalsäureanhydrid das Phtalanil, dann durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Phtalanil das Phtalylbenzoanilid, weiter aus diesem durch Verseifung das p-Amidobenzophenon und endlich durch Diazotieren des p-Amidobenzophenons und Reduzieren der entstandenen Diazoverbindung in salzsaurer Lösung das salzsaure p-Benzoylphenylhydrazin dargestellt.

---

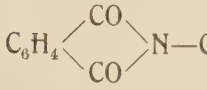
[1]) Propylidenphenylhydrazon, flüssig: E. Fischer, Liebigs Ann. d. Ch. **236**, 137 (1886).

[2]) Isobutylidenphenylhydrazon, gelbes Öl, das bei 0° nicht erstarrt: Brunner, Mon.-Hefte f. Ch. **16**, 184 und 851 (1895); ferner Oenanthol-phenylhydrazon, bleibt bei —20° flüssig: Reisenegger, Berl. Ber. **16**, 663 (1883).

[3]) Journ. of the Chem. Soc. **55**, 613 (1889).

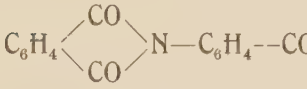
[4]) Ruhemann und Blackman, l. c.

a) Darstellung des Phtalanils.



Nach der Vorschrift von Laurent und Gerhardt[1]) wurde das Phtalanil vollkommen rein und in fast theoretischer Ausbeute gewonnen durch Destillation eines Gemisches von einem Mol Phtalsäureanhydrid und einem Mol Anilin.

b) Darstellung des Phtalylbenzoanilides.[2])



75 g Phtalanil (1 Mol) und 50 g Benzoylchlorid (1 Mol) wurden im Paraffinbade auf zirka 180° erhitzt und das Gemisch wurde von Zeit zu Zeit mit etwas gepulvertem Zinkchlorid versetzt. Die Reaktion war nach 10—12 Stunden beendet. Das dunkel gefärbte Rohprodukt wurde einige Male aus Eisessig umkristallisiert.

c) Darstellung des p-Amidobenzophenons.[3])

Das Phtalylbenzoanilid wurde einige Stunden mit alkoholischem Kali gekocht, danach der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit Wasser versetzt, worauf sich alsbald die freie Base abschied, während das phtalsaure Kali in Lösung ging. Das abfiltrierte Rohprodukt wurde aus verdünntem Alkohol umkristallisiert.

[1]) Jahrb. üb. d. Fortschr. d. Chem. 1847/48, 605.
[2]) Nach Döbner, Liebigs Ann. d. Ch. **210**, 267 (1881).
[3]) Nach Döbner, l. c.

d) Darstellung des salzsauren p-Benzoylphenylhydrazins.[1])

$$\overbrace{C_6H_5CO}^{4.} \cdot C_6H_4 \cdot \overbrace{NH \cdot NH_2}^{1.} \cdot HCl.$$

Die Überführung von Benzoanilin in das Hydrazin wurde bewirkt durch Diazotieren von Benzoanilin und Reduktion des Diazokörpers mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung. Das rotgelbe Rohprodukt wurde zur Trennung von einem gleichgefärbten, in Wasser unlöslichen, organischen, zinnhaltigen Körper mit Wasser von 50—60° behandelt; im Filtrate wurde durch Zusatz von kalter konzentrierter Salzsäure das reine salzsaure Hydrazin in schwach gefärbten Nadeln abgeschieden.

Mit dem salzsauren Salze und nicht mit der freien Base wurden die Versuche angestellt, da die Ausbeute an reinem salzsaurem p-Benzoylphenylhydrazin an und für sich schon ziemlich gering war und beim Freimachen der Base durch Versetzen der schwach erwärmten wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit konzentrierter wässriger Natriumacetatlösung[1]) wieder ein Teil durch Zersetzung verloren ging.

Es bedurfte nun zahlreicher vergeblicher Versuche, ehe es gelang, ein befriedigendes Verfahren zur Darstellung der Hydrazone des Form- und Acetaldehydes aufzufinden; und zwar erwies es sich bei näherer Untersuchung der erhaltenen Produkte, daß das Reaktionsprodukt zwischen Acetaldehyd und p-Benzoylphenylhydrazin in Wirklichkeit das erwartete Äthyliden-p-Benzoylphenylhydrazon darstellte, während das Formaldehyd unter gleichen Versuchsbedingungen einen Körper lieferte, dessen Elementaranalyse auf eine Verbindung von größerem Moleküle hinwies und dessen Konstitution nicht aufgeklärt wurde.

Einwirkung von Formaldehyd auf das p-Benzoylphenylhydrazin.

6 g salzsaures p-Benzoylphenylhydrazin wurden mit 350 ccm Eisessig in einem geräumigen Scheidetrichter durch-

[1]) Nach Ruhemann und Blackman, Journ. of the Chem. Soc. **55**, 613 (1889).

geschüttelt und die sich rot färbende Flüssigkeit, welche das sich nicht auflösende salzsaure Salz in feiner Verteilung enthielt, mit einer Auflösung von 9 g Natriumacetat und 6 g Formalin (Formalin = zirka 40prozentige wässrige Lösung von Formaldehyd) in 90 g Eisessig versetzt. Eine dabei auftretende gelbliche Trübung durch freies Hydrazin löste sich beim Umschütteln wieder auf, während sich bald gelbe Kristalle aus der tiefroten Reaktionsflüssigkeit abschieden. Nach Ablauf von 2 Stunden wurde das Reaktionsprodukt durch Eingießen in viel kaltes Wasser ausgefällt, nach eintägigem Stehen abfiltriert und auf Ton getrocknet. Das schmutziggelbe Rohprodukt erwies sich als leicht löslich in Chloroform und Anilin, als ziemlich leicht löslich in folgenden Lösungsmitteln in der Hitze: Aceton, Essigester. Benzol, Toluol und Eisessig, als schwer löslich in Äther und als fast unlöslich in Petroläther.

Das Produkt ist sehr beständig gegen kochende Lösungsmittel, nur heißer Eisessig bewirkt eine teilweise Zersetzung.

Durch Umkristallisieren aus Benzol (oder Essigester) unter Zusatz von Tierkohle erhält man die reine Substanz in Form schneeweißer, langer, feiner Nadeln vom Smp. 245° (korr.).

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

I. C- und H-Bestimmung.

a) 0,1686 g Substanz gaben 0,4724 g CO_2 und 0,0820 g H_2O; entsprechend 76,42% C und 5,44% H.

b) 0,1707 g Substanz gaben 0,4777 g CO_2 und 0,0836 g H_2O; entsprechend 76,32% C und 5,48% H.

c) 0,1273 g Substanz gaben 0,3576 g CO_2 und 0,0628 g H_2O; entsprechend 76,61% C und 5,52% H.

d) 0,1213 g Substanz gaben ..... g CO_2[1]) und 0,0594 g H_2O; entsprechend .....% C[1]) und 5,48% H.

II. N-Bestimmung.

e) 0,1496 g Substanz lieferten 15,1 ccm feuchten Stickstoff bei 20,5° und 751 mm; d. i. 11,32% N.

f) 0,1655 g Substanz lieferten 17 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 756 mm; d. i. 11,46% N.

---

[1]) Die Kohlenstoffbestimmung ging verloren.

III. Molekulargewichtsbestimmung.

Die Bestimmung des Molekulargewichtes a) in siedendem Chloroform, b) in siedendem Benzol ergab folgende, von einander sehr abweichende Resultate:

a) Molekulargewichtsbestimmung

in Chloroform nach der Siedemethode:

22,7 g Chloroform. K = 35,9.

Substanz	Δ	M.
0,1297	0,046	445,9
0,2643	0,094	444,7
0,3806	0,134	449,2
		Mittelwert: 446,6

b) Molekulargewichtsbestimmung

in Benzol nach der Siedemethode.

Wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz in siedendem Benzol wurde sie in Platinkörbchen eingebracht.

18,6 g Benzol. K = 24,3.

Substanz	Δ	M.
0,0476	0,024	259,1
0,1048	0,052	263,3
0,1607	0,074	283,7
		Mittelwert: 268,7

Zusammenstellung.

Gefunden:

1. C = 76,42%; 76,32%; 76,61%;
   H = 5,44%; 5,48%; 5,52%; 5,48%;
   N = 11,32%; 11,46%.
2. Molekulargewicht a) in siedendem Chloroform = 446,6
   b) in siedendem Benzol = 268,7.

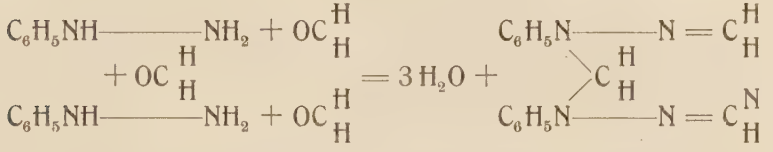
Die bei der Verbrennung erhaltenen Resultate wie das in siedendem Benzol ermittelte Molekulargewicht (das in Chloroform nach der Siedemethode erhaltene Molekulargewicht deutet

auf Polymerisation hin) stimmen gut mit den Werten überein, die eine Verbindung von der empirischen Zusammensetzung $C_{16}H_{14}N_2O = 250{,}2$ durch Berechnung liefert:

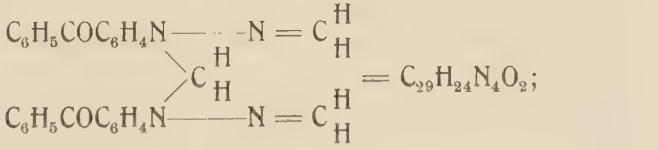
$$\begin{aligned} C &= 76{,}74\,\% \\ H &= 5{,}64\,\% \\ N &= 11{,}22\,\%. \end{aligned}$$

Eine Orientierung in Richters Lexikon der Kohlenstoffverbindungen verlief, wie vorauszusehen war, ohne Resultat.

Mit dem gewöhnlichen Phenylhydrazin liefert Formaldehyd, im Überschusse angewendet, das Trimethylenphenylhydrazon $[(C_6H_5N_2)_2(CH_2)_3]$ vom Smp. 183—184°.[1])



Würde Formaldehyd in analoger Weise auf das p-Benzoylphenylhydrazin eingewirkt haben, so müßte sich folgender Körper gebildet haben:



woraus sich berechnen:

$$\begin{aligned} C &= 75{,}60\,\% \\ H &= 5{,}25\,\% \\ N &= 12{,}20\,\%. \end{aligned}$$

Eine Vergleichung mit den durch die Elementaranalyse erhaltenen Durchschnittsdaten

$$\begin{aligned} C &= 76{,}45\,\% \\ H &= 5{,}48\,\% \\ N &= 11{,}39\,\% \end{aligned}$$

---

[1]) Ch. Wellington und B. Tollens, Berl. Ber. **18**, 2. Bd. 3298 (1885).

beweist sofort, daß das Trimethylen-p-Benzoylphenylhydrazon mit dem Reaktionsprodukte vom Smp. 245° (korr.) nicht identisch sein kann.

Ferner hat Walker[1]) aus Formaldehyd und Phenylhydrazin im Überschusse ein einfaches Hydrazon von der empirischen Zusammensetzung $C_7H_8N_2$ dargestellt:

$$C_6H_5NHNH_2 + OC\begin{matrix}H\\H\end{matrix} = C_6H_5NHN = C\begin{matrix}H\\H\end{matrix} + H_2O.$$

Bei Verwendung von p-Benzoylphenylhydrazin (an Stelle von Phenylhydrazin) müßte nun eine Verbindung entstehen von der Zusammensetzung:

$$C_6H_5COC_6H_4NHN = C\begin{matrix}H\\H\end{matrix} = C_{14}H_{12}N_2O = 224{,}2,$$

welche verlangt:

$$C = 74{,}94\,\%$$
$$H = 5{,}39\,\%$$
$$\text{und } N = 12{,}53\,\%.$$

Auch dieser Körper kann nicht in Frage kommen, da die berechneten Prozentgehalte noch weniger mit den durch die Elementaranalyse gefundenen übereinstimmen. Nehmen wir nun an, daß bei der Einwirkung von Formaldehyd auf p-Benzoylphenylhydrazin sich tatsächlich eine Verbindung von der empirischen Formel $C_{16}H_{14}N_2O$ gebildet hätte, so entsteht die Frage, auf welche Weise könnte ein derartiger Körper zustande kommen?

Sowohl das Mono-Formaldehyd-mono-p-benzoylphenylhydrazon $= C_{14}H_{12}N_2O$, wie das Trimethylen-di-p-benzoylphenylhydrazon $= C_{29}H_{24}N_4O_2$ weisen einen zu geringen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt auf; es müssen sich demnach mehr Moleküle Formaldehyd an der Reaktion beteiligt haben, als zur Bildung der oben angeführten Körper notwendig sind. Nun vermag aber Formaldehyd auch mit Ketongruppen zu reagieren, und eine solche ist in dem p-Benzoylphenylhydrazin vorhanden.

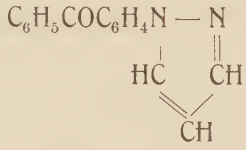
---

[1]) Journ. of the Chem. Soc. **69**, II, 1282 (1896).

Schließlich könnte noch vermutet werden, daß sich durch Einwirkung mehrerer Formaldehydmoleküle aufeinander und auf die beiden Stickstoffatome des Hydrazins eine Pyrazolverbindung gebildet hätte, etwa nach der Gleichung:

$$C_{13}H_{12}N_2O + 3\ CH_2O = C_{16}H_{12}N_2O + 3\ H_2O,$$

und daß dem entstandenen Pyrazolkörper die Formel



zukommen würde.

Aber abgesehen davon, daß die für diese Verbindung berechneten Prozentgehalte (C = 77,37%, H = 4,87% und N = 11,31%) durchaus nicht mit den Verbrennungsresultaten der Substanz vom Smp. 245° in Einklang zu bringen sind, versagte auch die Knorrsche Pyrazolinprobe vollkommen.[1])

Eine exakte Bestimmung der Konstitution des Reaktionsproduktes wurde, da außerhalb des Rahmens dieser Arbeit liegend, nicht durchgeführt.

Darstellung des Äthyliden-p-Benzoylphenylhydrazons.

6 g salzsaures Benzoylphenylhydrazin, 400 ccm Eisessig und eine Auflösung von 9 g Natriumacetat und 3 g Acetaldehyd in 90 ccm Eisessig ließ man in der nämlichen Weise aufeinander einwirken, wie bei der Darstellung des Formaldehydreaktionsproduktes ausführlich angegeben worden ist. Das nach Verlauf eines Tages durch viel Wasser ausgefällte Rohprodukt wurde einen Tag darauf abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet.

Es wurden so zirka 5 g eines gelbroten Produktes erhalten, das bei 116—119° schmolz und in fast allen organischen Lösungsmitteln, wenigstens in der Hitze, leicht löslich war, so in Essigester, Chloroform (mit tiefroter Farbe), Methyl-, Äthylalkohol, Benzol und Toluol, dagegen fast unlöslich in

[1]) L. Knorr, Berl. Ber. **26**, 100 (1893).

kaltem Ligroin und Petroläther und etwas leichter löslich in kochendem Wasser war.

Das Umkristallisieren des Rohproduktes verursachte wegen der leichten Zersetzlichkeit der Substanz große Schwierigkeit. Die Lösungen in kochendem Chloroform wie Ligroin hinterließen beim Verdunsten ein rotes Öl, in welchem sich mit dem Mikroskop nur Spuren fester Substanz nachweisen ließen. Die äthyl- wie methylalkoholischen Lösungen schieden beim Erkalten wenige schlecht ausgebildete Kristalle aus, die durch rote Öltropfen verunreinigt waren. Bessere Resultate wurden durch Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von wenig Alkohol erzielt; aber auch hier wurden sehr oft neben gut ausgebildeten Kristallen rote Öltröpfchen erhalten, deren Bildung sich beim nochmaligen Umkristallisieren trotz aller Vorsichtsmaßregeln nicht vermeiden ließ. Der Schmelzpunkt nach dem Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von wenig Alkohol lag in den meisten Fällen zwischen 122 und 125°; nur ausnahmsweise wurden Produkte von einem höheren Schmelzpunkte erhalten. Den höchsten Schmelzpunkt von 128—129° (unkorr.) wies ein Produkt auf, das aus gut ausgebildeten Nadeln von gelber Farbe bestand, welche nicht durch anhaftende Öltröpfchen verunreinigt waren. Es kann daher angenommen werden, daß der letztere Schmelzpunkt den der reinen Substanz darstellt oder ihm wenigstens sehr nahe kommt. Daß das Produkt vom Smp. 128—129° nicht identisch ist mit dem freien p-Benzoylphenylhydrazin vom Smp. 128°,[1]) mit dem es die leichte Zersetzlichkeit durch kochende Solventien gemeinsam hat, wurde durch die Bestimmung des Schmelzpunktes eines Gemisches von beiden bewiesen, da letzteres schon bei 108—111° schmolz.

Von den zahlreichen Kristallisationsversuchen mit Wasser und Alkohol möge als Beispiel nachstehender wiedergegeben werden.

0,5 g des Rohproduktes wurden in einem Rundkolben mit 500 ccm Wasser und 100 ccm Alkohol auf dem Wasserbade unter öfterem Umschütteln allmählich bis eben

[1]) Ruhemann und Blackman, Journ. of the Chem. Soc. **55**, 613 (1889).

zum Sieden erhitzt. Nach dem Filtrieren, wobei eine ziemlich erhebliche Menge eines dunkelroten, geschmolzenen Körpers (zersetztes Hydrazon) auf dem Filter zurückblieb, und nach dem Abkühlen des Filtrates auf Zimmertemperatur wurde die Kristallisierschale zwei Tage in den Eisschrank gestellt. Während dieser Zeit hatten sich in der etwas trüben Flüssigkeit Kristalle abgeschieden, welche abfiltriert, zunächst mit einer Mischung von 100 ccm Wasser und 20 ccm Alkohol, dann mit Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet wurden. Die Ausbeute betrug 0,1—0,15 g und der Schmelzpunkt der Nadeln von gelber Farbe lag zwischen 122 und 128°.

Elementaranalyse wie Molekulargewichtsbestimmung bewiesen, daß das Produkt die erwartete Zusammensetzung hat.

A. Elementaranalyse.

I. C- und H-Bestimmung.

a) 0,2045 g Substanz gaben 0,5648 g CO_2 und 0,1067 g H_2O; entsprechend 75,32% C und 5,84% H.

b) 0,1145 g Substanz gaben 0,3162 g CO_2 und 0,0584 g H_2O; entsprechend 75,32% C und 5,71% H.

II. N-Bestimmung.

c) 0,1335 g Substanz lieferten 13,8 ccm feuchten Stickstoff bei 15,5° und 731 mm; d. i. 11,55% N.

d) 0,2582 g Substanz lieferten 27,05 ccm feuchten Stickstoff bei 26° und 758 mm; d. i. 11,53% N.

B. Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Benzol.

Da nur eine geringe Menge der reinen Substanz vom Smp. 128—129° (unkorr.) zur Verfügung stand, wurde die Bestimmung unter Beobachtung äußerster Vorsichtsmaßregeln ausgeführt.

14,5 g Benzol. K = 24,3.

Substanz	Δ	M.
0,0418	0,032	218,9
0,0926	0,073	212,6
0,1333	0,100	223,4
		Mittelwert: 218,3.

Zusammenstellung.

Berechnet für $C_6H_5COC_6H_4NHN=CHCH_3=C_{15}H_{14}N_2O$:	Gefunden:
C = 75,57 %	75,32 %; 75,32 %
H = 5,92 %	5,84 %; 5,71 %
N = 11,79 %	11,55 %; 11,53 %
M = 238,2	218,3

Die ursprüngliche Absicht, das Äthyliden-p-benzoylphenylhydrazon zu Isomerie- und Benzoylierungsversuchen zu verwenden, wurde nicht ausgeführt, da die Ausbeute zu gering war; auch erwies sich die Substanz als ziemlich leicht zersetzlich. Weitere Versuche der Kondensation von p-Benzoylphenylhydrazin mit den nächst höheren Homologen des Acetaldehyds schienen nach den gewonnenen Erfahrungen aussichtslos zu sein. Deshalb wurden die Versuche mit p-Benzoylphenylhydrazin eingestellt; und ich wandte mich dem Studium der Isomerieverhältnisse des Äthylidenphenylhydrazons zu, über welche im folgenden Abschnitte berichtet werden soll.

II. Beiträge zur Kenntnis des Äthylidenphenylhydrazons.

Einleitung.

Während nach E. Fischer[1]) das Äthylidenphenylhydrazon in zwei, eventuell auch in drei Modifikationen existieren soll, die bei 63—65° und 98—101°, bezw. 80° schmelzen, gelang es Lockemann und Liesche[2]) nachzuweisen, daß obige Verbindung nur zwei isomere Formen vom Smp. 98—101° (α-Form) und 57° (β-Form) bildet, und die Bedingungen klarzulegen, unter denen sie entstehen. Das α-Hydrazon ist nämlich bei Gegenwart von Alkali, die β-Modifikation bei Gegenwart von Säure beständig; beide Isomeren sind sehr empfindlich gegen Säuren bezw. Basen und lassen sich leicht ineinander überführen.

Ferner haben Lockemann und Liesche[2]) zuerst auf direktem Wege, mit Hilfe der Schotten-Baumannschen Reaktion, ein am Stickstoff benzoyliertes Äthylidenphenylhydrazon dargestellt, dessen Schmelzpunkt (89—90°) die Vermutung nahelegt, daß es als Benzoylderivat des β-Hydrazons vom Smp. 57° aufzufassen ist.

Die Benzoylierungsversuche sind von Lockemann und Liesche sowohl mit dem hochschmelzenden wie mit dem niedrigschmelzenden Hydrazon mit dem Ergebnisse ausgeführt, daß beide Isomeren dasselbe, bereits erwähnte, Derivat vom Smp. 89—90° gaben. Nach der Vermutung von Lockemann und Liesche spielen dabei sterische Hinderungen eine Rolle.

Diese Untersuchungen sollten weiter geführt werden. Vor allem sollte versucht werden, ob es nicht möglich wäre, durch Abänderung der Versuchsbedingungen ein Benzoylderivat des α-Hydrazons zu erhalten.

---

[1]) Berl. Ber. **29**, 795 (1896).

[2]) Liebigs Ann. **342**, 14—50 (1905).

A. Versuche, durch Benzoylierung des Äthylidenphenylhydrazons mit dem einfachen Benzoylchlorid das der α-Form entsprechende Derivat herzustellen.

Der Übersichtlichkeit halber, und weil die nachstehenden Versuche bis auf geringe Abweichungen mit dem von Lockemann und Liesche[1]) angegebenen Verfahren zur Darstellung des benzoylierten Äthylidenphenylhydrazons übereinstimmen, möge die betreffende Vorschrift hier wiedergegeben werden.

„Eine Lösung von 2 g Hydrazon in 5 g getrocknetem[2]) Pyridin-„Kahlbaum" wurde allmählich unter lebhaftem Schütteln und Kühlen unter der Wasserleitung mit 3 ccm Benzoylchlorid versetzt. Nachdem das Reaktionsgemisch mehrere Stunden lang im verschlossenen Gefäße aufbewahrt war, wurde es in zirka 100 ccm Wasser gegossen, wobei sich ein Öl abschied, welches beim Rühren in einer Kältemischung allmählich kristallinisch erstarrte. Die etwas klebrigen Kristalle wurden nach dem Auftauen des gleichzeitig entstandenen Eises abfiltriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen und nach dem Abpressen auf Ton mehrere Male aus einem Gemische von 1 Teil Petroläther und 2 Teilen Ligroin umkristallisiert.

Die so erhaltenen farblosen Kristalle des α-Äthyliden-β-benzoyl-β-phenylhydrazins schmelzen bei 89—90° und erscheinen unter dem Mikroskop als rechteckige Tafeln und Würfel mit abgestumpften Ecken."

Wie bereits erwähnt, nehmen Lockemann und Liesche[1]) an, daß das von ihnen dargestellte benzoylierte Hydrazon als Benzoylprodukt des Hydrazons vom Schmelzpunkte 57° aufzufassen ist. Zugunsten dieser Annahme fällt sehr die von mir beobachtete Tatsache ins Gewicht, daß das Reaktionsgemisch, aus dem das betreffende Benzoylprodukt sich bildet, trotz des Überschusses an Pyridin stets deutlich sauer reagiert. Weist das Reaktionsgemisch aber sauren Charakter auf, so muß, falls überhaupt die Bildung eines Benzoylproduktes möglich ist,

[1]) l. c.

[2]) Nach einer Privatmitteilung von Lockemann und Liesche ist das Pyridin durch Aufbewahren neben Phosphorpentoxyd im Exsikkator getrocknet worden.

infolge der großen Empfindlichkeit des α-Äthyliden-β-Phenylhydrazins bereits gegen saure Dämpfe mit Notwendigkeit das dem β-Hydrazon entsprechende Benzoylderivat entstehen.

Theoretisch ließe sich nun, unter Beibehaltung der von Lockemann und Liesche[1]) angegebenen Benzoylierungsmethode, die Darstellung des dem hochschmelzenden Hydrazone entsprechenden Benzoylproduktes ermöglichen, sobald durch Verwendung einer stärkeren Basis als Pyridin dem Reaktionsgemische alkalische Reaktion erteilt werden könnte, falls nicht, worauf schon Lockemann und Liesche[1]) hinweisen, der bei der Einwirkung von Benzoylchlorid im ersten Momente freiwerdende Chlorwasserstoff auf das α-Hydrazon umlagernd wirkt.

Eine solche Basis konnte jedoch nicht aufgefunden werden, da Versuche mit Chinolin und anderen Basen im Reagensrohre ergaben, daß stets saure Reaktion auftrat, sobald das Gemisch Salzsäure, wenn auch nur in geringer Quantität, enthielt, und daß infolge der vollständigen hydrolytischen Spaltung der salzsauren Salze selbst durch einen großen Überschuß an Basis die saure Reaktion nicht aufgehoben werden konnte.

Aus diesen Gründen wurde darauf verzichtet, an Stelle des Pyridins bei der Benzoylierung andere organische tertiäre Basen zu verwenden, dagegen wurden Versuche in der Richtung angestellt, durch Zusatz verschiedener anorganischer Basen zum Pyridin ein Benzoylderivat des α-Hydrazons darzustellen.

a) Zuerst wurden Benzoylierungsversuche ausgeführt unter Hinzufügung von (5 g) geglühtem Kaliumkarbonat zu der Lösung des α-Hydrazons in Pyridin-„Kahlbaum", das neben Phosphorpentoxyd im Exsikkator aufbewahrt war.

Beim Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser schied sich ein gelbes Öl ab, das beim Stehen in einer Kältemischung nicht vollkommen fest wurde. Die halbfeste Substanz wurde abfiltriert, der Rückstand nach dem Abpressen auf Ton wurde mit Benzol und Tierkohle gekocht, die heiße Lösung wurde filtriert und das Filtrat auf dem Wasserbade eingeengt. Nach Verlauf eines Tages wurden die abgeschiedenen Kristalle von schwachgelber Farbe abfiltriert. Sie schmolzen bei 177—178°,

[1]) l. c.

dem Schmelzpunkte des α-β-Dibenzoylphenylhydrazins.[1]) Durch Vermischen mit dem nach E. Fischer[1]) dargestellten Produkte konnte eine Depression des Schmelzpunktes nicht festgestellt werden.

b) Weiter wurden die Benzoylierungsversuche von Lockemann und Liesche[2]) in der Weise abgeändert, daß trocknes Ammoniakgas durch die mit 50 ccm trocknen Äthers versetzte Lösung des α-Hydrazons in Pyridin hindurchgeleitet wurde, und zwar in folgender Weise:

Das durch Erhitzen einer sehr konzentrierten wässrigen Ammoniaklösung erhaltene Gas wurde nach dem Trocknen durch zwei mit Natronkalk gefüllte Trockentürme in die in einem Kolben befindliche Lösung von 2 g α-Hydrazon in 5 ccm getrockneten Pyridins und 50 ccm trocknen Äthers geleitet. Der Kolben war dabei durch einen dreifach durchbohrten Kork verschlossen, durch dessen mittlere Bohrung ein Tropftrichter ging, welcher mit einer Lösung von 4 ccm Benzoylchlorid in 25 ccm trocknen Äthers angefüllt war, während die seitlichen Durchbohrungen mit Glasröhren zum Ein- und Ableiten des getrockneten Ammoniakstromes versehen waren. Zu der mit Ammoniak gesättigten Flüssigkeit im Kolben ließ man, ohne das Durchleiten des Gases zu unterbrechen, allmählich die ätherische Benzoylchloridlösung hinzufließen. Die hierbei sich abscheidenden weißen Kristalle wurden nach $^1/_2$ Stunde abfiltriert, mit Äther, in welchem sie sehr schwer löslich sind, ausgewaschen und zweimal aus viel Ligroin umkristallisiert. Die so erhaltenen farblosen Nadeln schmolzen bei 130°. Da ein Gemisch mit dem bei 130° schmelzenden Benzamid keine Depression des Schmelzpunktes anzeigte, dürften die beiden Körper identisch sein.

Das ätherische pyridinhaltige Filtrat wurde eingedunstet und der Rückstand mit kaltem Wasser versetzt. Der abgeschiedene feste, rotgelbe Körper schmolz bei 65—68° und wurde nach seinem Verhalten gegen Lösungsmittel als unangegriffenes Hydrazon erkannt.

[1]) E. Fischer, Liebigs Ann. **190,** 128 (1877).
[2]) l. c.

Als ein vorzügliches Mittel, aus teilweise zersetzten, tiefrot gefärbten, klebrigen Hydrazonprodukten, wie sie die Benzoylierungsversuche sehr oft lieferten, gut ausgebildete schwachgelbe Kristalle zu erhalten, hat sich Ligroin erwiesen. Dabei konnte die schon von Lockemann und Liesche[1]) beobachtete Tatsache, daß Petroläther-(und Ligroin-)dämpfe zersetzend auf das Hydrazon einwirken, bestätigt und durch folgende Wahrnehmungen erweitert werden.

Als ich eine bei einem Benzoylierungsversuche erhaltene rotgefärbte, klebrige Substanz zum Zwecke der Reinigung mit Ligroin und Tierkohle zirka $^1/_2$ Stunde gekocht hatte und die filtrierte farblose Lösung eindampfte, blieb weder ein Öl noch ein fester Körper zurück. Aus dieser Beobachtung mußte gefolgert werden, daß beim Kochen mit Ligroin (und Tierkohle) eine vollständige Zersetzung des Hydrazons eingetreten war und daß das oder die Zersetzungsprodukte vollkommen von der Tierkohle aufgenommen worden waren. Zum Vergleiche wurde eine Probe des frisch dargestellten Hydrazons in kochendem Ligroin aufgelöst und die filtrierte Lösung sich selbst überlassen. Die beim Erkalten abgeschiedenen farblosen, gut ausgebildeten Kristalle verwandelten sich nach einiger Zeit von selbst in rote Öltropfen, die sich mit gleicher Farbe im Ligroin auflösten.

Dieser Übelstand wurde leicht vermieden, wenn man nach folgender Methode arbeitete:

Sobald sich die Substanz in kochendem Ligroin (oder Petroläther) aufgelöst hatte, wurde filtriert und das Filtrat unter der Wasserleitung abgekühlt. Die hierdurch ausgeschiedenen Kristalle wurden sofort abfiltriert, mit Ligroin ausgewaschen und auf Ton getrocknet oder durch Pressen zwischen Filtrierpapier von Feuchtigkeit und Lösungsmittel befreit.

c) Schließlich wurden noch Versuche angestellt, durch Benzoylierung des Hydrazons bei gleichzeitiger Gegenwart von Natronlauge und Pyridin ein Benzoylderivat des nochschmelzenden Hydrazons zu erhalten.

Eine Lösung von 2 g α-Hydrazon in 10 ccm Pyridin und

[1]) l. c.

100 ccm Äther, welche sich in einem mit dreifach durchbohrtem Korke verschlossenen Kolben befand, wurde mit 60 ccm 10% iger Natronlauge und dann allmählich mit Hilfe eines Tropftrichters mit einer Lösung von 3,5 ccm Benzoylchlorid in 10 ccm Äther versetzt, wobei unter Vorschaltung einer mit etwas Äther gefüllten Waschflasche zum Zwecke des Durchschüttelns vermittelst der Wasserstrahlpumpe ein ziemlich lebhafter Luftstrom durch das Reaktionsgemisch hindurchgesogen wurde.

Die schwach alkalisch reagierende, rötliche, ätherische Flüssigkeit hinterließ ein halbfestes Öl, das nach dem Abpressen auf Ton bei zirka 60° und nach dem Umkristallisieren aus Petroläther bei 72—74° schmolz.

Wurden die gelben Kristalle vom Smp. 72—74° auf Ton mit schwefliger Säure übergossen, so resultierte der Smp. 57—57,5°. Das Hydrazon wurde demnach unangegriffen zurückgewonnen.

Der vorstehende Versuch wurde mit verschiedenen Abänderungen wiederholt.

So wurden bei einem sonst analogen Versuche nur 5 ccm Pyridin verwendet.

Dann wurde die Waschflasche anstatt mit Äther allein, mit Äther und etwas Pyridin versetzt; und wie beim vorstehenden Versuche wurden nur 5 ccm Pyridin der ätherischen Hydrazonlösung hinzugesetzt.

Ferner wurde, da der Mißerfolg auf die allzu große Alkalität des Reaktionsgemisches zurückgeführt werden könnte, weniger Basis, im ganzen die doppelte molekulare Menge, verwendet und durch Auflösen des Benzoylchlorides in mehr Äther wurde eine verdünntere Chloridlösung hergestellt.

Beispiel: 3 g Hydrazon wurden in 100 ccm Äther unter Zusatz von 1,5 ccm Pyridin aufgelöst und mit 25 ccm 10% iger Natronlauge versetzt. Während des Durchsaugens von Luft wurde allmählich eine Lösung von 5 ccm Benzoylchlorid in 50 ccm Äther hinzugetropft. Die Vorlage enthielt Äther.

Alle diese Abweichungen ergaben das gleiche Resultat wie der ursprüngliche Versuch (c); das Hydrazon beteiligte sich in keiner Weise an der Reaktion und wurde als solches zurückerhalten.

Bemerkenswert ist, daß bei allen vorstehenden Versuchen (abgesehen vom Versuche a) niemals Benzoylprodukte des Hydrazins erhalten wurden, welche doch beim Benzoylieren des Hydrazons mit Natronlauge und Natriumkarbonatlösung (bei Abwesenheit von Pyridin) stets gewonnen werden.[1])

Bei den unter c angeführten Versuchen wurde die Abscheidung von Benzoesäureanhydrid nicht beobachtet, da das Anhydrid bei seiner Entstehung sich sofort mit dem Alkali zu dem in Wasser (und Natronlauge) leicht löslichen Alkalisalz umsetzt.

Zu den vorstehenden Versuchen wurden auch das niedrigschmelzende Hydrazon wie Rohprodukte von wechselndem Schmelzpunkte verwendet, ohne daß irgend eine Abweichung in den Reaktionen zu konstatieren gewesen wäre.

B. Einwirkung von p-Nitrobenzoylchlorid auf das Äthylidenphenylhydrazon.

Einleitung.

Die Versuche, durch Abänderung der Versuchsbedingungen ein Benzoylderivat des Äthylidenphenylhydrazons vom Smp. 98 bis 101° zu erhalten, verliefen also ohne Erfolg; jedoch gaben sie wertvollen Aufschluß über die Frage, unter welchen Bedingungen Benzoylderivate des Hydrazons erwartet werden können und unter welchen Bedingungen solche des Hydrazins.

Hierauf wird in der Schlußbetrachtung näher eingegangen werden.

Nun erschien die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, durch Verwendung eines Säurechlorides von etwas anderem Charakter und anderer Reaktionsfähigkeit doch noch zu einem Derivate des hochschmelzenden Hydrazons zu gelangen.

Als solches wurde das p-Nitrobenzoylchlorid gewählt.

Da nun die von Lockemann und Liesche[1]) gemachten Erfahrungen vermuten ließen, daß bei den Benzoylierungsversuchen des Äthylidenphenylhydrazons unter Anwendung verschiedener basischer Mittel in einigen Fällen eine Spaltung

[1]) Vgl. Lockemann und Liesche, Liebigs Ann. **342**, 14–50 (1905).

des Moleküls eintreten und so Derivate des Phenylhydrazins entstehen würden, wurde es für angebracht gehalten, zuerst die Einwirkung von p-Nitrobenzoylchlorid auf freies Phenylhydrazin bei Gegenwart verschiedener Basen zu studieren. Waren die dabei entstehenden Produkte bekannt, so ließ sich der Benzoylierungsverlauf beim Hydrazon viel besser und von Anfang an mit klarerer Übersicht verfolgen.

Von den p-Nitrobenzoylderivaten des Phenylhydrazins ist bis jetzt nur das Monoderivat beschrieben: $C_6H_5NHNHCOC_6H_4NO_2$.[1])

a) Einwirkung von p-Nitrobenzoylchlorid auf freies Phenylhydrazin bei Gegenwart von Natronlauge.

Zu der durch Eis abgekühlten Mischung von 1 g frisch im Vakuum destilliertem Phenylhydrazin und 60 ccm 10% iger Natronlauge setzte man unter Umrühren innerhalb ¼ Stunde eine Auflösung von 6 g p-Nitrobenzoylchlorid (in dem molekularen Mengenverhältnisse von Hydrazin zu Chlorid wie 1 : 3½) in 100 ccm Äther, wobei ein gelbroter Körper ausfiel, welcher sich beim Umschütteln mit tiefroter Farbe in der alkalischen Flüssigkeit wieder auflöste. Nach Ablauf von 2 Stunden wurde der Äther abgeblasen und die hierbei ausgefallene feste, gelbliche Substanz durch Filtrieren von der nunmehr hellroten alkalischen Flüssigkeit getrennt. Der Schmelzpunkt der erwähnten Substanz lag bei zirka 200°; ein Umkristallisieren und damit Reindarstellen erwies sich als nicht möglich, da die Substanz zu wenig löslich in allen Lösungsmitteln war.

Aus dem alkalischen Filtrate ließ sich durch Einleiten von Kohlendioxyd ein gelblicher Körper abscheiden, welcher sich auch als zu wenig löslich erwies, um ihn durch Umkristallisieren reinigen zu können.

Zum Schluß wurde das mit Kohlendioxydgas gesättigte Filtrat mit Salzsäure angesäuert, worauf wieder eine gelbliche Substanz ausfiel, deren Umkristallisieren wegen zu geringer

[1]) G. Hausknecht, Berl. Ber. **22,** 328 (1889) gibt den Schmelzpunkt des α-p-Nitrobenzoyl-β-phenylhydrazins zu 198° an, während W. Wislicenus und A. Densch, Berl. Ber. **35,** 765 (1902) einen etwas höheren Schmelzpunkt (200—201°) anführen.

Löslichkeit ebenfalls nicht möglich war. Das durch Salzsäure abgeschiedene Produkt wurde anfangs für die p-Nitrobenzoesäure gehalten; sein Verhalten gegen Lösungsmittel ließ jedoch bald diese Annahme als nicht richtig erkennen.

Die Konstitution der 3 Substanzen wurde nicht aufgeklärt. Möglicherweise stellen sie ein Gemisch der p-Nitrobenzoylderivate des Phenylhydrazins vor, welche durch die Natronlauge eine eigentümliche Umwandlung erlitten haben.[1])

b) Einwirkung von p-Nitrobenzoylchlorid auf freies Phenylhydrazin bei Gegenwart von Natriumkarbonatlösung.

In einer weithalsigen Pulverflasche, welche durch Eis abgekühlt wurde, brachte man 2 g kristallisiertes Phenylhydrazin mit 120 ccm 10%iger Natriumkarbonatlösung zusammen und fügte hierzu unter Umrühren innerhalb $^1/_4$ Stunde eine Auflösung von 4 g p-Nitrobenzoylchlorid (die molekularen Mengen von Hydrazin zu Chlorid verhalten sich wie 1:1,1) in 70 ccm Äther. Es schied sich sofort ein gelber Körper ab, dessen Menge jedes Mal beim Hinzufügen neuer Chloridlösung zunahm und dessen Farbe zum Schluß in ein Gelbrot übergegangen war, während die alkalische Flüssigkeit einen roten Farbenton aufwies. Alsdann wurde unter öfterem Umschütteln abgewartet, bis die wässrige Schicht eine schwachgelbe Färbung zeigte, was gewöhnlich nach $^1/_4$ Stunde eintrat. Ich goß hierauf das Reaktionsgemisch in eine Kristallisierschale, verjagte den Äther durch Aufblasen von Luft, filtrierte ab und wusch den gelbroten Rückstand mit Wasser aus.

Die Ausbeute an Rohprodukt nach dem Trocknen auf Ton betrug zirka 4,8 g.

Das so erhaltene gelbrote Produkt bestand, wie nachstehend gezeigt werden wird, aus einem Gemische von Mono- und Di-p-Nitrobenzoyl-phenylhydrazin.

---

[1]) Vermutlich nach Art von Pseudosäuren. Vergl. hierzu A. Hantzsch, Berl. Ber. **32**, 583 (1889) und ebenda **39**, 1073 (1906).

Auch bei Verwendung von mehr Chlorid (so in dem molekularen Verhältnisse von 1:2 oder 1:3) entstand immer ein Gemisch von Mono- und Diderivat, niemals das Diderivat allein oder gar das Triderivat.

Aus dem alkalischen Filtrate ließ sich, wenn Hydrazin und Chlorid in dem molekularen Mengenverhältnisse von 1:1,1 wie bei dem angeführten Versuche verwendet wurden, durch Salzsäure keine p-Nitrobenzoesäure abscheiden, ein Beweis dafür, daß die Gesamtmenge des Chlorides zum Benzoylieren des Hydrazins verbraucht worden war, während bei Verwendung von mehr Chlorid als in dem Verhältnisse von 1:1,1 durch Zusatz von Salzsäure zu der filtrierten alkalischen Flüssigkeit ein dicker, weißer Niederschlag von p-Nitrobenzoesäure erhalten wurde.

Die Trennung der beiden p-Nitrobenzoylderivate des Phenylhydrazins, aus denen, wie schon angegeben, das gelbrote Rohprodukt bestand, war wegen der fast gleichen Löslichkeit beider Substanzen in den verschiedenen Lösungsmitteln einigermaßen schwierig; nur bei Verwendung von Benzol wurde nach folgendem Verfahren eine Trennung herbeigeführt:

Gewinnung des Di-p-Nitrobenzoylphenylhydrazins.

2 g des Rohproduktes wurden mit 250 ccm Benzol am Rückflußkühler zirka 1 Stunde gekocht, wobei durch öfteres Umschütteln, hauptsächlich zu Beginn des Siedens, dafür Sorge getragen wurde, daß das Rohprodukt seine feine Verteilung in der Flüssigkeit beibehielt und sich nicht durch Zusammenbacken der Einwirkung des lösenden Benzols entzog; hierauf wurde heiß durch ein Faltenfilter filtriert. Der auf dem Filter zurückgebliebene schwachgelbe Körper (zirka 0,2 g) schmolz bei zirka 205° und stellte fast reines Diderivat dar.

Durch öftere Kristallisation des so erhaltenen Rückstandes aus Toluol unter Zusatz von Tierkohle erhielt man das Di-p-nitrobenzoylphenylhydrazin rein in Form schwachgelber, rechteckiger Tafeln vom Smp. 223° (korr.).

Die Bestimmung des Gehaltes an C, H und N ergab die für

$$C_6H_5N\begin{matrix}-NHCOC_6H_4NO_2\\ \diagdown\\ COC_6H_4NO_2\end{matrix} = C_{20}H_{14}N_4O_6$$

berechneten Werte.

1. C- und H-Bestimmung.

0,1430 g Substanz gaben 0,3094 g CO_2 und 0,0449 g H_2O; d. i. 59,01 % C und 3,51 % H.

2. N-Bestimmung.

0,1617 g Substanz lieferten 19 ccm feuchten Stickstoff bei 14,5° und 769 mm; d. i. 13,89 % N.

Zusammenstellung.

Berechnet für $C_{20}H_{14}N_4O_6$:		Gefunden:
C	59,07 %	59,01 %
H	3,47 %	3,51 %
N	13,82 %.	13,89 %.

Das Di-p-nitrobenzoylphenylhydrazin erwies sich als leicht löslich in Eisessig, als schwer löslich in Methylalkohol, absolutem Äthylalkohol, Aceton, Essigester und Chloroform und als sehr schwer löslich in Benzol, Toluol und Tetrachlorkohlenstoff.

In allen Lösungsmitteln ist das Diderivat etwas schwerer löslich als das Monoderivat.

Dem Di-p-nitrobenzoylphenylhydrazin wurde aus folgenden Gründen die durch die Formel

$$C_6H_5N\begin{matrix}-NHCOC_6H_4NO_2\\ \diagdown\\ COC_6H_4NO_2\end{matrix}$$ = α-β-Dinitrobenzoyl-β-phenylhydrazin

ausgedrückte Konstitution zugesprochen.

Einmal hat E. Fischer[1]) bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Phenylhydrazin neben dem Monoderivate ($C_6H_5NHNHCOC_6H_5$) ein Diprodukt erhalten, welches er als α-β-Dibenzoylphenylhydrazin

$$= C_6H_5N\begin{matrix}NHCOC_6H_5\\ \diagdown\\ COC_6H_5\end{matrix}$$

charakterisiert hat.

[1]) Liebigs Ann. **190**, 125 (1877).

Weiter ist ein β-β-Dibenzoyl-α-phenylhydrazin

$$= C_6H_5NHN(COC_6H_5)_2$$

bis jetzt nicht dargestellt; und endlich würde auch die Vergleichung der Schmelzpunkte der Benzoyl- mit denen der p-Nitrobenzoylprodukte des Phenylhydrazins die Richtigkeit der Annahme zulassen, daß das von mir dargestellte Dinitrobenzoylphenylhydrazin als ein α-β-Derivat anzusprechen ist.

α) *Benzoylderivate des Phenylhydrazins.*[1])

1. Monobenzoylphenylhydrazin, Smp. 168°,[2])

$$C_6H_5NHNHCOC_6H_5.$$

2. Dibenzoylphenylhydrazin, Smp. 177—178°,[2])

$$C_6H_5NNHCOC_6H_5$$
$$\backslash$$
$$COC_6H_5$$

3. Tribenzoylphenylhydrazin, Smp. 200—201°,[3])

$$C_6H_5NN(COC_6H_5)_2$$
$$\backslash$$
$$COC_6H_5$$

β) *p-Nitrobenzoylderivate des Phenylhydrazins.*

1. Mononitrobenzoylphenylhydrazin, Smp. 200—201°,[4])

$$C_6H_5NHNHCOC_6H_4NO_2$$ und

2. Dinitrobenzoylphenylhydrazin, Smp. 223°.
(von mir dargestellt)

---

[1]) Außer den angeführten benzoylierten Phenylhydrazinen ist noch von A. Michaelis und Frz. Schmidt (Berl. Ber. **20**, 43 (1887) und ebenda p. 1713) das α-Derivat $\left(\begin{matrix} C_6H_5—N—NH_2 \\ \backslash \\ COC_6H_5 \end{matrix}\right)$ vom Smp. 70° beschrieben.

[2]) E. Fischer, l. c.

[3]) Lockemann und Liesche, Liebigs Ann. **342**, 14—50 (1905).

[4]) W. Wislicenus und A. Densch, Berl. Ber. **35**, 765 (1902) und G. Hausknecht, Berl. Ber. **22**, 328 (1889), welch letzterer den etwas tieferen Schmelzpunkt von 198° angibt.

Im benzolischen Filtrate von dem Rohprodukte des Dinitrobenzoylphenylhydrazins hatte sich im Verlaufe eines Tages eine erhebliche Menge von Kristallen abgeschieden und zwar hauptsächlich an den Wandungen des Kristallisationsgefäßes; man unterschied deutlich die kleinen, fast farblosen, rechteckigen Tafeln des Diderivates und die verfilzten, gelbroten, glänzenden Nadeln des Monoderivates.

Diese Eigentümlichkeit, sich beim Auskristallisieren an den Wandungen der Gefäße festzusetzen, zeigt reines Monoderivat nicht, wohl aber das reine Diderivat, vornehmlich beim Ausfallen aus Benzollösung.

Die abgeschiedenen Kristalle wurden abfiltriert und schmolzen bei 165—170°. Auffallend ist die verhältnismäßig große Depression des so erhaltenen Gemisches, da das Diderivat bei 223° und das Monoderivat bei 200—201° schmilzt.

Nach dem angegebenen Verfahren gelang es leicht, das reine Diderivat zu erhalten, dagegen bedurfte es noch zahlreicher Kristallisationen aus Benzol, um zum reinen Monoderivate zu gelangen, das sich in bezug auf Aussehen und Farbe der Kristalle, Verhalten gegen Lösungsmittel und Schmelzpunkt (200—201°) als vollkommen identisch erwies mit dem aus p-Nitrobenzoylchlorid und Phenylhydrazin im Überschusse hergestellten Produkte.[1])

Verhalten der beiden p-Nitrobenzoylderivate des Phenylhydrazins gegen 10%ige Natronlauge,

a) des Monoderivates.

Bei der Einwirkung von p-Nitrobenzoylchlorid auf freies Phenylhydrazin bei Gegenwart von durch Eis abgekühlter Natronlauge war angegeben worden, daß der beim Hinzugeben der Chloridlösung ausgefallene gelbe Körper sich beim Umschütteln wieder aufgelöst, wobei sich die alkalische Flüssigkeit dunkelrot gefärbt hätte.[2])

[1]) G. Hausknecht, l. c.; vgl. auch W. Wislicenus u. A. Densch, l. c.

[2]) Vgl. die Angabe von E. Fischer (Liebigs Ann. **190**, 126 [1878]), daß das Benzoylphenylhydrazin ($C_6H_5NHNHCOC_6H_5$) von verdünnter warmer

Auf die Eigentümlichkeit des Monoderivates, sich beim Zusatz von Natronlauge zu der alkoholischen Lösung dunkelrotviolett zu färben, macht schon G. Hausknecht[1]) aufmerksam:

„Mit alkoholischer Kalilauge versetzt, färbt sich die alkoholische Lösung dunkelrot-violett, eine Färbung, die auf Zusatz von Säuren wieder verschwindet, wobei der unveränderte Körper anscheinend wieder ausfällt. Auch beim Stehen an der Luft verschwindet die Färbung mit alkoholischem Kali wieder."

Im Anschluß hieran wurden noch folgende Versuche angestellt.

Das Monoderivat löste sich in viel 10% iger Natronlauge in der Kälte mit tiefdunkelroter Farbe auf, welche nach einiger Zeit von selbst, rascher beim Schütteln im Reagensglase, in ein Schwachgelb überging. Aus der tiefroten alkalischen Lösung schied sowohl Salzsäure wie Kohlendioxyd einen gelblichen, flockigen Niederschlag aus, welcher sich in Natronlauge mit roter Farbe wieder auflöste. Kochte man die dunkelrote alkalische Lösung kurze Zeit, so wurde die Flüssigkeit gelb. Verdünnte Salzsäure schied auch hier einen gelblichen, flockigen Niederschlag aus, der sich zwar in Natronlauge wieder auflöste; die rote Färbung trat dabei jedoch nicht wieder auf.

Ob das Monoderivat durch Salzsäure (und Kohlendioxyd) aus seiner alkalischen Lösung unverändert wieder ausgeschieden wird, wie G. Hausknecht[1]) vermutet, wurde nicht nachgeprüft; ebenso begnügte man sich bei den Versuchen mit dem Diderivat mit der Feststellung der einzelnen Reaktionen, ohne die Reaktionsprodukte selbst näher zu untersuchen.

Kalilauge leicht gelöst und durch Säuren unverändert wieder ausgeschieden wird und daß das Dibenzoylphenylhydrazin

$$\left(\begin{matrix} C_6H_5N-NHCOC_6H_5 \\ \diagdown \\ \qquad COC_6H_5 \end{matrix}\right)$$

(ebenda p. 128) von verdünnten Alkalien beim Kochen langsam, aber in bedeutender Menge aufgenommen und durch Säuren unverändert wieder ausgeschieden wird.

[1]) l. c.

β) Verhalten des Diderivates gegen 10%ige Natronlauge.

Übergoß man etwas Diderivat in einem Reagensglase mit 10%iger Natronlauge, so färbte sich die Natronlauge sofort gelb; dieselbe Farbe, nur etwas intensiver, nahmen die Kristalle an, um dann rotgelbe Öltropfen zu bilden, welche sich beim Umschütteln auflösten und der Flüssigkeit eine intensivgelbe Färbung gaben.

Salzsäure wie Kohlendioxyd bewirkten die Abscheidung eines weißen, flockigen Niederschlages, welcher sich in Natronlauge mit gelber Farbe wieder auflöste. Kochte man die alkalische Lösung einige Zeit, so trat eine gelbliche Trübung auf, die auf Zusatz von Wasser wieder verschwand. Aus dieser Lösung fällten Salzsäure wie Kohlendioxyd einen weißen, flockigen Niederschlag, welcher sich ebenfalls in Natronlauge mit gelber Farbe wieder auflöste.[1])

Auch in Pyridin sind beide Derivate leicht löslich und zwar das Monoderivat mit rotgelber, das Diderivat mit hellgelber Farbe.

c) Einwirkung von p-Nitrobenzoylchlorid auf freies Phenylhydrazin bei Gegenwart von Pyridin.

Da die Darstellung des Benzoyl-Äthylidenphenylhydrazons (Lockemann und Liesche, l. c.) nur durch Anwendung von Pyridin an Stelle der Natronlauge und der Natriumkarbonatlösung möglich war, soll hier noch über die Einwirkung von p-Nitrobenzoylchlorid auf freies Phenylhydrazin bei Gegenwart von Pyridin berichtet werden.

1 g kristallisiertes Phenylhydrazin wurde in 10 g trocknem Pyridin-„Kahlbaum“ in einer durch Eis abgekühlten Pulverflasche gelöst und innerhalb $^1/_4$ Stunde mit einer Lösung von 6 g p-Nitrobenzoylchlorid in 60 ccm trocknen Äthers versetzt. (Hydrazin: Chlorid = $1 : 3^1/_2$).

Beim Hinzufügen der Chloridlösung schied sich ein gelber Körper ab, während die Flüssigkeit sich gelbrot färbte. Das

[1]) Das oben angeführte Verhalten des Mono- und des Di-p-Nitrobenzoylphenylhydrazins entspricht vollkommen dem von Pseudosäuren, wie es von A. Hantzsch, Berl. Ber. **32**, 583 (1899) und ebenda **39**, 1073 (1906) beschrieben worden ist.

Reaktionsgemisch ließ man über Nacht im Eisschranke stehen, filtrierte dann die ausgeschiedenen Kristalle ab und wusch den gelben Rückstand (I) öfters mit Äther aus. Das ätherische Filtrat dunstete man ein, nachdem man es im Scheidetrichter wiederholt mit Wasser ausgewaschen hatte. Es hinterblieb eine geringe Menge eines nach Pyridin riechenden roten Öles, das beim Aufgießen von viel kaltem Wasser nicht fest wurde.

Der gelbe Rückstand I auf dem Filter wurde gründlich mit Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen auf Ton aus viel siedendem Benzol umkristallisiert. Die ausgeschiedenen, bei etwas unter 190° schmelzenden, rotgelben Nadeln wurden dann noch zweimal aus Benzol umkristallisiert. Man erhielt so ein Produkt, das bei 200—201° schmolz und mit dem Mono-p-Nitrobenzoylphenylhydrazin identisch war.

Vom Diderivat wurde weder beim Auflösen des Rohproduktes, noch beim Abfiltrieren der auskristallisierten rotgelben Nadeln etwas wahrgenommen; unter den obigen Versuchsbedingungen entsteht demnach ausschließlich das Monoderivat.

d) Einwirkung von p-Nitrobenzoylchlorid auf das Äthylidenphenylhydrazon bei Gegenwart von Natronlauge.

1 g Acetaldehydhydrazon wurde mit 60 ccm 10%iger Natronlauge in einem Scheidetrichter gut durchgeschüttelt und unter Schütteln und Kühlen unter der Wasserleitung mit einer Lösung von 3 g p-Nitrobenzoylchlorid in Äther versetzt.

(Hydrazon: Chlorid = 1 : 2,2).

Es schied sich alsbald ein gelber Körper ab, der beim Abblasen des Äthers sich rot färbte und bequem im Scheidetrichter von der alkalischen Flüssigkeit getrennt werden konnte. Nach dem Behandeln mit heißem Alkohol, welcher die rote Farbe zum größten Teile aufnahm und feine Verteilung des Reaktionsproduktes bewirkte, wurde das nunmehr hellgelbe Produkt aus Benzol umkristallisiert. Es wurden hellgelbe Kristalle vom Smp. 220° erhalten, die nach Aussehen und Verhalten gegen Lösungsmittel mit dem Dinitrobenzoylphenylhydrazin vom Smp. 223° identisch waren.

Lockemann und Liesche[1]) konnten durch Umkristallisieren des bei einem analogen Versuche mit Benzoylchlorid erhaltenen Rohproduktes das Tribenzoylderivat des Hydrazins isolieren.

Danach lag die Vermutung nahe, daß beim vorstehenden Versuche das Trinitrobenzoylphenylhydrazin, wenn auch in geringer Menge, sich gebildet haben könnte; der Nachweis hierfür war jedoch nicht zu erbringen.

e) Einwirkung von p-Nitrobenzoylchlorid auf das Äthylidenphenylhydrazon bei Gegenwart von 10%iger Natriumkarbonatlösung.

In einem durch Eis abgekühlten Rundkolben wurde 1 g Hydrazon mit 300 ccm 10%iger Natriumkarbonatlösung durchgeschüttelt und hierzu eine Auflösung von 5 g p-Nitrobenzoylchlorid in 75 ccm Äther innerhalb $^1/_2$ Stunde hinzugefügt. (Die molekularen Mengen verhalten sich wie $1:3^1/_2$). Der abgeschiedene rötliche Körper wurde nach Verlauf von 2 Stunden abfiltriert, anfangs mit Äther, dann mit Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet.

Das Filtrat wurde in einen Scheidetrichter gegeben, die alkalische Flüssigkeitsschicht, welche auf Zusatz von Salzsäure einen weißen, flockigen Niederschlag von p-Nitrobenzoesäure abschied, wurde abgelassen und die rötliche, ätherische Flüssigkeit eingedunstet. Sie hinterließ eine geringe Menge eines nach Chlorid riechenden, roten Öles, das nach einiger Zeit von selbst einen grünlichen Farbenton annahm, aber nicht fest wurde.

Der auf Ton getrocknete, rötliche, feste Körper, dessen Menge zirka 1,6 g betrug, wurde mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Benzol gekocht. Der gelbliche Rückstand auf dem Filter schmolz bei 214—215° und mit p-Dinitrobenzoylphenylhydrazin (Smp. 223° korr.) gemischt, bei 216—217,5°, war also mit letzterem identisch!

Die im Filtrate ausgeschiedenen gelblichen Kristalle wurden nach einigem Stehen abfiltriert. Sie schmolzen bei 199—202°

[1]) l. c.

und bestanden ebenfalls aus p-Dinitrobenzoylphenylhydrazin, da ein Gemisch von beiden den Schmelzpunkt 203—206° aufwies.

Bei Verwendung von Natriumkarbonatlösung als Kondensationsmittel bildet sich demnach ausschließlich das Dinitro-, und niemals das Trinitrobenzoylderivat des Phenylhydrazins, auch wenn, wie beim vorstehenden Versuche, p-Nitrobenzoylchlorid im Überschusse angewendet wurde.

Ein Derivat des ungespaltenen Hydrazons zu erhalten, gelang auf keine Weise.

f) Einwirkung von p-Nitrobenzoylchlorid auf das Äthylidenphenylhydrazon bei Gegenwart von Pyridin.

Analog den Versuchen von Lockemann und Liesche[1]) wurde erst durch Verwendung von Pyridin als Basis eine Benzoylierung des ungespaltenen Hydrazons herbeigeführt; und zwar lieferten beide Isomere dasselbe p-Nitrobenzoylderivat.

Darstellung der p-Nitrobenzoylverbindung des Äthylidenphenylhydrazons.

Zu diesem Versuche verwendet man am besten eine Pulverflasche, welche durch einen zweifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen wird, durch dessen eine Öffnung ein gerades Chlorcalciumrohr hindurchgeht, während durch die andere Bohrung ein Tropftrichter mit möglichst weitem, nicht zugespitztem Abflußrohre gesteckt wird. In den oberen Tubus des Tropftrichters wird ein kleineres, ebenfalls gerades Chlorcalciumrohr mit Hilfe eines Gummistopfens eingesetzt.

Ausführung: 2 g Äthylidenphenylhydrazon wurden in der oben beschriebenen Pulverflasche mit 5 ccm trocknen Pyridins-„Kahlbaum“ zusammengebracht, und zu der augenblicklich entstehenden gelbroten Lösung wurde innerhalb $^1/_2$ Stunde eine Auflösung von 3,5 g p-Nitrobenzoylchlorid in 60 ccm trocknen Äthers hinzugefügt. (Die Mengenverhältnisse sind wie 1 : 1,3.)

Beim Hinzufügen der ersten Anteile der Chloridlösung schied sich ein gelblicher, fester Körper aus, welcher sich

[1]) l. c.

anfangs beim Umschütteln glatt wieder auflöste, während die Flüssigkeit sich dunkelrot färbte. Später löste sich die ausfallende Substanz beim Umschütteln nicht vollständig wieder auf, die Flüssigkeit blieb trübe; und bald bedeckten sich Boden wie Wandungen des Gefäßes mit einer Schicht von gelblichen Kristallen, wobei die Flüssigkeit sich aufhellte und wieder vollkommen klar wurde.

Nachdem man das Reaktionsgemisch $^1/_2$ Stunde unter öfterem Umschütteln hatte stehen lassen, wurde abgesaugt; die ausgeschiedenen, etwas zähen Kristalle wurden mit Hilfe eines Porzellanspatels aufs Filter gebracht, mit Äther und wenig Wasser ausgewaschen und auf Ton abgepreßt. Der Schmelzpunkt des Rückstandes (I) lag nach dem Umkristallisieren aus Essigester bei 189—190° und wies auf das Anhydrid der p-Nitrobenzoesäure hin.[1])

Beim Digerieren der Substanz vom Smp. 189—190° mit viel Wasser auf dem Wasserbade bildete sich die p-Nitrobenzoesäure, welche beim Erkalten der filtrierten Lösung in glänzenden, schwach gelben, kristallinischen Blättchen vom Smp. 240° ausfiel.[2])

Das Produkt vom Smp. 240° wurde einer Stickstoffanalyse unterworfen, welche das Entstehen der p-Nitrobenzoesäure bestätigte.

N-Bestimmung.

0,2618 g Substanz lieferten 20,1 ccm feuchten Stickstoff bei 17,5° und 752 mm Druck; d. i. 8,75% N.

Berechnet wurde für $NO_2C_6H_4COOH = C_7H_5NO_4$: 8,4% N.

Sollte sich das ätherische Filtrat vom Rückstande I noch nachträglich durch etwas ausgeschiedene, feste Substanz (ebenfalls p-Nitrobenzoesäureanhydrid, wie sich bei näherer Untersuchung herausstellte) getrübt haben, so wurde nochmals in eine Kristallisierschale filtriert und dann der Äther ver-

---

[1]) Thiele, Liebigs Ann. **314**, 305, Anm. (1901); Hollemann, Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas, **15**, 362, gibt den tieferen Schmelzpunkt 186° an.

[2]) G. Fischer, Liebigs Ann. **127**, 137 (1863); J. Wilbrand und F. Beilstein, Liebigs Ann. **128**, 257 (1863).

dunstet. Zum gelbroten Rückstande, welcher einige Kristalle suspendiert enthielt und stark nach Pyridin roch, wurde viel kaltes Wasser hinzugefügt, worauf sich sofort ein fester Körper kristallinisch abschied. Nach einigem Stehen wurde abfiltriert, der gelbrote Rückstand auf dem Filter wurde mit viel Wasser ausgewaschen und dann einige Male aus 75%igem Alkohol umkristallisiert, worin etwaiges unangegriffenes Hydrazon leichter löslich ist als das Reaktionsprodukt. Man erhielt so schwachgelbe, schmale, an den Enden meist zugespitzte Prismen vom Smp. 116—116,5° (korr.), welche leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer löslich in kaltem Äthyl- wie Methylalkohol und schwer löslich in Äther sind.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werte, die beweisen, daß je 1 Molekül p-Nitrobenzoylchlorid mit je 1 Moleküle Äthylidenphenylhydrazon unter Austritt je eines Moleküles Salzsäure sich vereinigt hat, ohne naturgemäß Aufschluß darüber zu geben, welches Wasserstoffatom der Hydrazonverbindung durch die p-Nitrobenzoylgruppe ersetzt worden ist.

A. C- und H-Bestimmung.

1. 0,1253 g Substanz gaben 0,2912 g CO_2;[1]) d. i. 63,38% C.
2. 0,1500 g Substanz gaben 0,3484 g CO_2 und 0,0632 g H_2O; d. i. 63,35% C und 4,71% H.

B. N-Bestimmung.

0,1155 g Substanz lieferten 15,5 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 753 mm; d. i. 15,06% N.

Berechnet wurden für:

$$C_6H_5NN=CHCH_3 \\ \diagdown \\ COC_6H_4NO_2 = C_{15}H_{13}N_3O_3$$

$C = 63{,}56\%$; $H = 4{,}63\%$; $N = 14{,}87\%$.

Da das Auftreten des p-Nitrobenzoesäureanhydrides als sehr lästig empfunden wurde, zumal das Anhydrid beim Auskristallisieren an den Wänden des Gefäßes immer eine gewisse Menge Hydrazon umschloß und so der Benzoylierung entzog,

[1]) Die Wasserstoffbestimmung ging verloren.

so wurde aufs Peinlichste jede Spur von Feuchtigkeit auszuschließen versucht, indem sorgfältig durch metallisches Natrium getrockneter Äther und über Ätznatron destilliertes Pyridin verwendet wurden, welches neben Phosphorpentoxyd im Exsikkator aufbewahrt wurde. Trotz alledem ließ sich das Ausfallen des Anhydrides nicht vermeiden.

Bekanntlich läßt sich das Pyridin sehr schwer von jeder Spur Feuchtigkeit befreien. Von den zahlreichen Angaben in der Literatur über die Darstellung von absolut trocknem Pyridin seien folgende angeführt:

A. Werner und W. Schmujlow[1]) haben das Pyridin durch Stehenlassen über geglühter Pottasche getrocknet; P. Walden[2]) und Alex. Naumann[3]) verwendeten zu diesem Zwecke Ätzkali und J. v. Zawidzki[4]) Ätznatron, während J. Schmidlin[5]) das Pyridin über Bariumoxyd destilliert hat.

Die sich teilweise widersprechenden Angaben (so führt J. Schmidlin [l. c.] an, daß das absolut trockene, über Bariumoxyd destillierte Pyridin bei -60^0 zu feinen Nadeln erstarrt, während J. v. Zawidzki [l. c.] den Erstarrungspunkt -42^0 festgestellt hat), sowie meine Erfahrungen mit dem über Ätzkali destillierten Pyridin legen die Vermutung nahe, daß in Wirklichkeit absolut trocknes Pyridin nach den angeführten Trocknungsmethoden nicht dargestellt werden kann.

Bei Verwendung von Reagentien, die nicht aufs sorgfältigste getrocknet waren, konnte das p-Nitrobenzoylprodukt des Hydrazons überhaupt nicht erhalten werden, indem sich dann die gesamte angewendete Menge des p-Nitrobenzoylchlorides in das betreffende Anhydrid und Salzsäure umsetzte, welch letztere mit dem Pyridin salzsaures Salz bildete.[6])

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **15**, 18 (1897).

[2]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **55**, 321 (1906).

[3]) Berl. Ber. **37**, 4609 (1904).

[4]) Chem.-Ztg. **30**, 299 (1906).

[5]) Compt. rend. de l'Acad. des sciences **138**, 1709—1711. (Chem. Zentralbl. 1904, II, 444).

[6]) Auf die große Neigung des p-Nitrobenzoylchlorides, in Anhydrid (und Salzsäure) zu zerfallen, macht schon Thiele (Liebigs Ann. **314**, 305, Anm. [1901]) aufmerksam.

In solchen Fällen wurde das Hydrazon unangegriffen zurückgewonnen.

Beim Benzoylieren des Äthylidenphenylhydrazons mit dem einfachen Benzoylchlorid bei Gegenwart von Pyridin verläuft der Vorgang wesentlich anders. Um hier das betreffende Benzoylderivat des Hydrazons zu erhalten, genügt es (nach Lockemann und Liesche), das Pyridin durch Aufbewahren neben Phosphorpentoxyd im Exsikkator zu trocknen.

Konstitutionsaufklärung des p-Nitrobenzoylproduktes des Äthylidenphenylhydrazons.

a) Reduktionsversuche.

Wie bereits erwähnt, hat die Elementaranalyse des p-Nitrobenzoylproduktes des Äthylidenphenylhydrazons den Nachweis dafür erbracht, daß je 1 Mol. Chlorid auf je 1 Mol. Hydrazon unter Austritt je eines Mol. Salzsäure eingewirkt hat, dagegen die Frage unentschieden gelassen, auf welche Weise die Bindung zwischen dem Nitrobenzoyl- und dem Hydrazonreste zustande gekommen ist.

Nehmen wir nun an, daß die Nitrobenzoylgruppe an die Stelle des Imidwasserstoffes getreten ist, also eine Verbindung von der Zusammensetzung

$$C_6H_5NN = CHCH_3$$
$$\backslash$$
$$COC_6H_4NO_2$$

vorliegen würde, so müßte durch starke, saure Reduktionsmittel eine Trennung der beiden Stickstoffatome herbeigeführt und neben anderen Spaltungsprodukten das p-Amidobenzanilid, auf jeden Fall aber ein Anilinderivat, erhalten werden.

Über das schon dargestellte p-Amidobenzanilid findet sich in Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, Ergänzungsband II, pag. 791 nur folgende kurze Angabe:

„p-Aminobenzanilid. $C_{13}H_{12}ON_2 = NH_2C_6H_4CONHC_6H_5$. Verwendung zu Azofarbstoffen: Bayer & Co., D. R. P. 81152. Frdl. IV, 752."

Für die Darstellung des erwähnten Amins schien nun der Weg der geeignetste zu sein, zunächst die entsprechende Nitroverbindung, das p-Nitrobenzanilid, darzustellen und dieses dann der Reduktion zu unterwerfen.

Das p-Nitrobenzanilid

ist ebenfalls schon bekannt; und zwar führt Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, II, 1236 (1896) folgendes an: „Anilid (d. p-Nitrobenzoesäure). $C_{13}H_{10}N_2O_3$ = $C_7H_4(NO_2)ONHC_6H_5$. Kleine Blättchen (aus Äther). Schmelzpunkt: 204°. (Leo, Kekulé, Lehrb. d. organ. Chem. 3, 552). Kaum löslich in Wasser, ziemlich löslich in absolutem Alkohol und Äther."

Da mir das angegebene Lehrbuch nicht zur Verfügung stand, wurde die fragliche Verbindung nach folgender Methode erhalten.

Darstellung des p-Nitrobenzanilides.

Zu einer Lösung von 5 g Anilin (2 Mol) in 20 ccm Äther wurde unter Kühlung durch Eis eine Auflösung von 5 g p-Nitrobenzoylchlorid (1 Mol) in 60 ccm Äther hinzugegossen, wobei sich die Reaktionsprodukte sofort in fester Form abschieden. Nach einigem Stehen wurde abgesaugt, der schneeweiße Niederschlag mit etwas Äther und dann mit viel Wasser ausgewaschen, um das gebildete salzsaure Anilin zu entfernen, und der Rückstand auf Ton getrocknet. Das Verfahren lieferte ein fast reines Rohprodukt von quantitativer Ausbeute. Einmaliges Umkristallisieren aus Alkohol genügte, um das p-Nitrobenzanilid vollkommen rein in Form langer, schmaler, hellgelber Stäbchen vom Smp. 217,5—218,5° (korr.) (unter vorheriger Sinterung) zu erhalten.

Das p-Nitrobenzanilid ist sehr schwer löslich in Äther, etwas leichter löslich in Benzol und Alkohol und fällt beim Erkalten der heißen Benzol-, Alkohol- und Ätherlösungen fast vollkommen wieder aus in Form der gekennzeichneten Stäbchen, die sich beim Auskristallisieren aus Alkohol durch etwas größere Breite auszeichnen.

Die Stickstoffbestimmung bestätigte die Formel

$$C_6H_5NHCOC_6H_4NO_2 = C_{13}H_{10}N_2O_3,$$

welche $N = 11{,}60\,\%$ verlangt.

N-Bestimmung.

0,1226 g Substanz lieferten 13 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 740 mm; d. i. 11,75 % N.

Läßt schon die angegebene Darstellungsmethode des p-Nitrobenzanilides kaum die Möglichkeit der Entstehung einer anderen Verbindung zu, so dürfte durch die N-Bestimmung wie durch die glatte Bildung des entsprechenden Amins nach der nachstehenden Methode bewiesen sein, daß die oben zitierte Angabe im Handbuch von Beilstein entsprechend zu korrigieren ist.

Reduktion des p-Nitrobenzanilides zu p-Amidobenzanilid.

1 g Nitrobenzanilid wurde mit 6 g Zinn (verwendet wurde bei diesem Versuche, wie bei allen angeführten Reduktionen mit Zinn, in kleine Stückchen zerschnittenes Stanniol), 100 ccm Alkohol und 8 ccm konzentrierter Salzsäure $2^1{}_2$ Stunden im Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt, indem nach Verlauf von $1^1/_2$ Stunden nochmals 4 ccm konzentrierter Salzsäure der Reduktionsflüssigkeit hinzugefügt wurden.

(Die anfangs hellgrüne Lösung wurde nach kurzer Zeit vollkommen entfärbt.) Hierauf wurde heiß filtriert, das Filtrat nach dem Erkalten mit Wasser und dann unter Kühlung unter der Wasserleitung mit starker Natronlauge im Überschusse versetzt und das dadurch in Freiheit gesetzte Amin im Scheidetrichter mit nicht zu wenig Äther aufgenommen.

Lästig wurde hierbei, wie später bei der Reduktion des p-Nitrobenzoylproduktes des Äthylidenphenylhydrazons, das Auftreten eines flockigen Niederschlages, welcher sich zuweilen in der ätherischen Flüssigkeit festsetzte, besonders bei energischem Schütteln, zuweilen sich an der Grenzschicht zwischen Äther und alkalischer Flüssigkeit ansammelte und so ein genaues Ablassen der alkalischen Schicht unmöglich machte. Es blieb in solchen Fällen nichts anderes übrig, als vorsichtig, soweit wie angängig, die Natronlauge abzulassen und die ätherische Flüssigkeit einmal oder öfters mit Wasser durchzuschütteln.

Nach dem Ablassen der alkalischen Schicht wurde die ätherische Lösung filtriert und der Äther verdunstet. Es blieb ein schneeweißer, kristallinischer Rückstand vom Smp. zirka 136° und fast quantitativer Ausbeute. Einmaliges Umkristallisieren

aus Benzol lieferte reines Amin vom Smp. 137—138° (korr.). Das so erhaltene p-Amidobenzanilid stellt ein weißes Pulver vor, welches die unangenehme Eigenschaft hat, Benzol energisch zurückzuhalten. Die für die Verbrennung bestimmte Substanz wurde daher in einem mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten Vakuum-Exsikkator auf einem Uhrglase ausgebreitet.

N-Bestimmung.

0,1628 g Substanz lieferten 19,4 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 740,5 mm; d. i. 13,21% N.

Berechnet wurde für $C_6H_5NHCOC_6H_4NH_2 = C_{13}H_{12}ON_2$: 13,24% N.

Alsdann wurde das p-Nitrobenzoylprodukt des Äthylidenphenylhydrazons selbst der Reduktion unterworfen, da das als Hauptspaltungsprodukt erwartete p-Amidobenzanilid nunmehr bekannt war.

Reduktion des p-Nitrobenzoylproduktes des Äthylidenphenylhydrazons mittelst Zinns und konz. Salzsäure.

Die Ausführung ist die gleiche wie bei der Reduktion des p-Nitrobenzanilides, so daß es genügen dürfte, wenn ich die angewendeten Gewichtsmengen anführe:

1 g Substanz, 8 g Stanniol, 75 ccm Alkohol, 8,5 ccm konzentrierter Salzsäure, Gesamtdauer 3 Stunden; nach Ablauf von 2 Stunden wurden noch 8,5 ccm konzentrierter Salzsäure hinzugesetzt.

Die ätherische Lösung hinterließ ein gelbliches, klares Öl in geringer Menge, welches beim Stehen trübe und zäh wurde.

Beim Umkristallisieren des Rohproduktes stieß man anfangs immer auf die Unannehmlichkeit, daß sich beim Erkalten der Lösungen ein nicht erstarrendes Öl abschied. Zuletzt wurde die zähe Substanz mit viel Ligroin, in welchem Lösungsmittel sie äußerst schwer löslich ist, so oft ausgekocht, als das Filtrat beim Erkalten noch etwas ausschied. Es wurde so eine geringe Menge schneeweißer, schmaler Prismen vom Smp. 116—117° (unkorr.) erhalten, welche unreines Reduktionsprodukt und nicht unverändertes Ausgangsprodukt vorstellten, wie man nach dem Schmelzpunkte annehmen könnte.

Allein die Ausbeute an Rohprodukt nach der vorstehenden Methode war zu gering; deshalb sah ich mich nach einer anderen Reduktionsmethode um und konstatierte schließlich nach vielen vergeblichen Versuchen, daß durch die Einwirkung von Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure auf das p-Nitrobenzoylprodukt sehr gute Resultate erzielt wurden.

Reduktion des p-Nitrobenzoylproduktes mittelst Zinkstaubs und verdünnter Schwefelsäure.

Die Lösung von 1 g Substanz in 50 ccm Alkohol wurde mit 6 g Zinkstaub und 45 ccm verdünnter Schwefelsäure (10%iger) zirka 3 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Alsdann wurde heiß filtriert, das Filtrat nach dem Erkalten zur Wiederauflösung der abgeschiedenen Kristalle von Zinksulfat mit Wasser versetzt und das Amin durch Ammoniak im Überschusse ausgefällt. Nach Ablauf eines Tages wurde das schmutzig-weiße Rohprodukt abfiltriert, mit ammoniakalischem Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet. (Aus 6 g Substanz wurden zirka 4,6 g Rohprodukt erhalten.)

Eine Probe wurde aus viel Ligroin umkristallisiert.

Der Schmelzpunkt der ausgefallenen schneeweißen Prismen lag bei zirka 120° und durch Mischen mit dem aus Ligroin umkristallisierten Produkte von der Reduktionsmethode mittelst Zinns und Salzsäure wurde der Smp. 116—117° erhalten.

Die beiden Körper sind daher identisch! Auch die Reduktionen der später angeführten p-Nitroverbindungen wurden sowohl mittelst Zinns und Salzsäure wie mittelst Zinks und Schwefelsäure ausgeführt und lieferten, wie gleich bemerkt werden soll, die nämlichen Amine; damit scheint die Angabe von J. Wilbrand und F. Beilstein[1]) im Widerspruche zu stehen, daß es ihnen zwar gelungen wäre, die Nitrobenzoesäure (gemeint ist die o-Säure) mittelst Zinks und Salzsäure zu reduzieren, daß dagegen die Nitrodrakrylsäure (gemeint ist die p-Nitrobenzoesäure) von dem Gemenge von Zink und Salzsäure gar nicht angegriffen worden wäre.

[1]) Liebigs Ann. **128,** 267 (1863).

Das Umkristallisieren des Reduktionsrohproduktes aus Ligroin wurde bald wieder aufgegeben, da erstens das Amin hierin äußerst schwer löslich ist und zweitens eine in geringer Menge vorhandene Verunreinigung, welche den Schmelzpunkt um etwa 20° herunterdrückt, selbst durch öfteres Umkristallisieren aus Ligroin nicht entfernt werden konnte.

Durch Umkristallisieren aus wenig Benzol wurde dagegen sofort ein reines Produkt in Form schneeweißer, schmaler Prismen vom Smp. 135,5—136,5° (korr.) erhalten.

Das Amin erwies sich als leicht löslich in kaltem Methyl- und Äthylalkohol, als ziemlich leicht löslich in kaltem Benzol, als sehr leicht löslich in heißem Benzol, als ziemlich schwer löslich in Äther und als äußerst schwer löslich in Ligroin und Wasser, selbst beim Kochen.

Als nun der Schmelzpunkt eines Gemisches von dem vorstehenden Amine mit dem p-Amidobenzanilid vom Smp. 137—138° bestimmt wurde, stellte es sich ohne weiteres heraus, daß beide Körper nicht identisch sein können, da das Gemisch schon bei 109—111° schmolz. Die nachstehenden Analysenresultate vollends stimmen nicht mit denen des p-Amidobenzanilids überein und beweisen, daß sich der Reduktionsvorgang beim p-Nitrobenzoylprodukte des Äthylidenphenylhydrazons in ganz anderer Weise, als angenommen wurde, vollzogen haben muß.

Elementaranalyse
des bei 135,5—136,5° schmelzenden Reduktionsproduktes.

a) C- und H-Bestimmung.

1. 0,096 g Substanz gaben 0,2634 g CO_2 und 0,0570 g H_2O; d. i. 74,83 % C und 6,64 % H.
2. 0,1346 g Substanz gaben 0,3687 g CO_2 und 0,0825 g H_2O; d. i. 74,71 % C und 6,86 % H.

b) N-Bestimmung.

1. 0,0952 g Substanz lieferten 10,1 ccm feuchten Stickstoff bei 22,5° und 755 mm Druck; d. i. 11,85 % N.
2. 0,1116 g Substanz lieferten 11,8 ccm feuchten Stickstoff bei 20,5° und 757,5 mm Druck; d. i. 11,94 % N.

Für p-Amidobenzanilid $C_6H_5NHCOC_6H_4NH_2 = C_{13}H_{12}N_2O$ wurde berechnet:

$$C = 64{,}42\,\%;\ H = 4{,}16\,\%;\ N = 11{,}60\,\%.$$

Dagegen stimmen die Verbrennungsresultate des Amins vom Smp. 135,5—136,5° sehr gut mit denen einer Verbindung von der Formel:

$$\begin{matrix} C_6H_5NCH_2CH_3 \\ \diagdown \\ COC_6H_4NH_2 \end{matrix} = C_{15}H_{16}N_2O = \text{p-Amidobenzäthylanilid}$$

überein, welche erfordert:

	Gefunden:	
$C = 74{,}94\,\%$	$C = 74{,}83\,\%$;	$74{,}71\,\%$
$H = 6{,}71\,\%$	$H = 6{,}64\,\%$;	$6{,}86\,\%$
$N = 11{,}69\,\%$	$N = 11{,}85\,\%$;	$11{,}94\,\%$.

Das Entstehen des p-Amidobenzäthylanilids bei der Reduktion des p-Nitrobenzoylproduktes des Äthylidenphenylhydrazons wurde noch dadurch wahrscheinlich gemacht, daß neuerdings H. Franzen[1]) bei der Reduktion des Benzalphenylhydrazons in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Eisessig neben anderen Reduktionsprodukten die Bildung eines Körpers von der Zusammensetzung

$$C_6H_5NHCH_2C_6H_5 = \text{Benzylanilin}$$

nachgewiesen hat.

$$C_6H_5NHN = CHC_6H_5 \longrightarrow C_6H_5NHCH_2C_6H_5.$$

In unserem Falle:

$$\begin{matrix} C_6H_5NN = CHCH_3 \\ \diagdown \\ COC_6H_4NO_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5NCH_2CH_3 \\ \diagdown \\ COC_6H_4NH_2. \end{matrix}$$

Das p-Amidobenzäthylanilid ist noch nicht bekannt, ebensowenig die entsprechende Nitroverbindung, aus welcher ersteres durch Reduktion gewonnen werden muß.

Auf folgende Weise wurden nun diese Verbindungen hergestellt.

Darstellung des p-Nitrobenzäthylanilides.

5,3 ccm Äthylanilin wurden in einem Becherglase mit 7 ccm Pyridin und 25 ccm Äther zusammengebracht und unter

[1]) Berl. Ber. **38**, 1415 (1905) und Journ. f. prakt. Chem. **72**, 211 (1905).

Umrühren und Eiskühlung innerhalb $^1/_2$ Stunde mit 8 g p-Nitrobenzoylchlorid, in 100 ccm Äther gelöst, versetzt.

Die gelbe Flüssigkeit trübte sich sofort unter Abscheidung eines weißen Öles, welches sich am Boden ansammelte und nach einiger Zeit von selbst kristallinisch erstarrte. Man ließ dann das Reaktionsgemisch noch 2 Stunden stehen, blies darauf den Äther ab, setzte zum Rückstande Wasser, saugte ab und wusch den rötlichen Rückstand mit viel Wasser aus, bis er nur noch schwach gelbgrün gefärbt war. Durch einmaliges Umkristallisieren aus Methylalkohol erhielt man das p-Nitrobenzäthylanilid rein in derben grüngelben Kristallen vom Smp. 119—120° (korr.).

Das p-Nitrobenzäthylanilid ist sehr schwer löslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin (auch beim Kochen), ebenfalls schwer löslich in Äther, in kaltem Methyl- und Äthylalkohol, dagegen ziemlich leicht löslich in heißem Methyl- und Äthylalkohol und Benzol und leicht löslich in Eisessig.

Die Stickstoffbestimmung bestätigte die Formel:

$$\begin{matrix} C_6H_5NCH_2CH_3 \\ \diagdown \\ COC_6H_4NO_2 \end{matrix} = C_{15}H_{14}N_2O_3.$$

N-Bestimmung.

0,2180 g Substanz lieferten 20,5 ccm feuchten Stickstoff bei 22,5° und 751,5 mm, d. i. 10,45 % N.

Berechnet wurde für $C_{15}H_{14}N_2O_3$: N = 10,39 %.

Reduktion des p-Nitrobenzäthylanilides zu p-Amidobenzäthylanilid.

0,5 g Substanz wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und mit 7 g Zinkstaub und 26 ccm verdünnter Schwefelsäure 3 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Alsdann filtrierte man heiß, setzte zum kalten Filtrate etwas Wasser und dann Natronlauge im Überschusse hinzu, nahm das sich ausscheidende Amin im Scheidetrichter mit nicht zu wenig Äther auf, filtrierte die ätherische Lösung und ließ den Äther verdunsten.

Der fast schneeweiße Rückstand (lange Nadeln) schmolz bei 156,5—157,5° (unkorr.). Durch Umkristallisieren aus viel

Ligroin erhielt man das reine p-Amidobenzäthylanilid vom Smp. 161° (korr.).

Das Amin erwies sich als schwer löslich in Wasser und Ligroin, als ziemlich schwer löslich in kaltem wie kochendem Äther und kaltem Äthylalkohol und als ziemlich leicht löslich in kaltem Benzol und Methylalkohol.

Da die Substanz gegen Hitze ziemlich beständig ist und daher bei der Stickstoffanalyse zu niedrige Werte lieferte, wurde eine C- und H-Bestimmung im Sauerstoffstrom[1]) gemacht.

C- und H-Bestimmung.

0,1994 g Substanz gaben 0,5468 g CO_2 und 0,1237 g H_2O, d. i. 74,79 % C und 6,94 % H.

Die so erhaltenen Resultate stimmen gut mit den nach der Formel:

$$\begin{matrix} C_6H_5NCH_2CH_3 \\ \diagdown \\ COC_6H_4NH_2 \end{matrix} = C_{15}H_{16}N_2O$$

berechneten Werten für C = 74,94 % und H = 6,71 % überein.

Aus oben angeführtem Grunde wurde das p-Nitrobenzäthylanilid noch einer Reduktion mittelst Zinns und verdünnter Salzsäure unterworfen.

Ausführung: 1 g Substanz wurde mit 75 ccm Alkohol, 7 g Stanniol und 14 ccm konzentrierter Salzsäure 3 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht, wobei nach Ablauf von 2 Stunden noch 4 ccm konzentrierter Salzsäure der Reduktionsflüssigkeit hinzugesetzt wurden. Danach wurde heiß filtriert, das Filtrat mit Wasser verdünnt und das durch Natronlauge im Überschusse ausgefällte Amin im Scheidetrichter mit nicht zu wenig Äther aufgenommen, die ätherische Lösung wurde filtriert und der Äther verdunstet. Es blieben weiße, etwas klebrige Kristalle zurück, welche auf Ton vollkommen fest wurden. Sie schmolzen bei 147—150° (unkorr.) und mit dem Rohprodukte (Smp. 156,5—157,5°) von der Reduktion des p-Nitrobenzäthylanilids mittelst Zinks und verdünnter Schwefelsäure gemischt, bei 150—151° (unkorr.).

[1]) Vgl. Anhang: Erfahrungen bei der organischen Elementaranalyse.

Bei der Reduktion des p-Nitrobenzäthylanilids mittelst Zinkstaubs und verdünnter Schwefelsäure wie mittelst Zinns und konzentrierter Salzsäure entsteht demnach der gleiche Körper; und auch hier wurde, wie bei den Reduktionen des p-Nitrobenzoylproduktes des Äthylidenphenylhydrazons, durch Reduzieren mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure ein reineres Produkt von höherem Schmelzpunkte gewonnen, als bei der Reduktion mit Zinn und konzentrierter Salzsäure.

Wie aus der C- und H-Bestimmung und der Bereitungsweise des Amins vom Smp. 161° (korr.) unzweifelhaft hervorgeht, entspricht das erhaltene Amin der Formel

$$\begin{matrix} C_6H_5NCH_2CH_3 \\ \diagdown \\ \quad COC_6H_4NH_2 \end{matrix},$$

stellt also das gesuchte p-Amidobenzäthylanilid vor; der bedeutend höhere Schmelzpunkt (von 161°) schließt indessen eine Identität mit dem reduzierten p-Nitrobenzoyläthylidenphenylhydrazon (Smp. 135,5—136,5°) vollkommen aus.

Verseifungsversuche mit alkoholischer Kalilauge.

Da auf synthetischem Wege keine Aufklärung der Zusammensetzung des reduzierten p-Nitrobenzoyläthylidenphenylhydrazons zu erzielen war, wurde dazu übergegangen, das Reduktionsprodukt verschiedenen Verseifungsmethoden zu unterwerfen, um die Verseifungsprodukte kennen zu lernen und mit ihrer Hilfe einen Schluß auf die Konstitution des Reduktionsproduktes und damit des p-Nitrobenzoylderivates des Äthylidenphenylhydrazons selbst ziehen zu können.

Hierbei wurde die Beobachtung gemacht, daß das Reduktionsprodukt des p-Nitrobenzoyläthylidenphenylhydrazons sehr beständig gegen kochende alkoholische Kalilauge ist. Dieses Verhalten machte es einigermaßen fraglich, ob das Reduktionsprodukt als Anilinderivat aufzufassen sei, wie angenommen wurde, und ließ es möglich erscheinen, daß sich durch irgend welche Umlagerung beim Reduzieren (des p-Nitrobenzoyläthylidenphenylhydrazons) ein Benzophenonderivat ge-

bildet habe, da letztere bekanntlich durch kochende Alkalien (wie Säuren) nicht angegriffen werden.

In der Literatur konnten keine Angaben über die Verseifungsmethoden von Aniliden aromatischer Säuren aufgefunden werden; deshalb wurden mehrere derartige Anilinderivate analogen Verseifungsmethoden unterworfen, um nach ihrer Beständigkeit oder Unbeständigkeit gegen basische wie saure Verseifungsreagentien die Frage beurteilen zu können, ob das Reduktionsprodukt des p-Nitrobenzoyläthylidenphenylhydrazons zu den Anilin- oder zu den Benzophenonderivaten zu rechnen wäre. Es stellte sich nun heraus, daß das Verhalten der angezogenen Anilinderivate gegen kochende alkoholische Kalilauge große Übereinstimmung mit dem des erwähnten Reduktionsproduktes aufwies, daß demnach also die Annahme, letzteres stelle ein Anilinderivat vor, recht gut möglich war.

Wirklich aufgeklärt wurde die Konstitution des Reduktionsproduktes aber erst durch die Einwirkung von rauchender Salzsäure im Bombenofen, wobei es zu Anilin und einer Amidosäure verseift wurde. Letztere wurde als p-Äthylamidobenzoesäure erkannt.

Einwirkung von überschüssiger, heißer, alkoholischer Kalilauge auf das Reduktionsprodukt des p-Nitrobenzoyläthylidenphenylhydrazons vom Smp. 135,5 –136,5°.

1 g Substanz wurde mit 80 ccm Alkohol und 6 g Ätzkali 2 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht; die rötliche Reaktionsflüssigkeit wurde danach mit Wasser versetzt, die Hauptmenge des Alkohols am absteigenden Kühler abdestilliert, die sich beim Erkalten der Flüssigkeit im Kolben abscheidenden weißen Kristalle mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung filtriert und der Äther verdunstet. Es hinterblieben 0,9 g eines etwas rötlichen Körpers, welcher für sich bei 130—134° und mit dem Ausgangsprodukte gemischt bei 131—134° schmolz.

Das Reduktionsprodukt des p-Nitrobenzoyläthylidenphenylhydrazons wurde demnach durch kochende Kalilauge innerhalb zweier Stunden gar nicht oder doch nur in ganz geringem Maße angegriffen.

Fast analog verhielt sich Benzanilid.

1 g käufliches Produkt vom Smp. 164—165° wurde mit 100 ccm Alkohol und 3 g Ätzkali 2 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Alsdann destillierte man nach dem Verdünnen der Reaktionsflüssigkeit mit Wasser die Hauptmenge des Alkohols ab, kühlte den Kolben durch Eiswasser ab, filtrierte die ausgeschiedenen Kristalle nach einiger Zeit und wusch sie mit Wasser aus.

Der Schmelzpunkt des auf Ton getrockneten Produktes, dessen Menge mehr als 0,7 g betrug, lag bei 161°; und eine Probe mit reinem Benzanilid (Smp. 164—165°) gemischt, schmolz bei 161,5°.

Beim Übersättigen des alkalischen Filtrates mit verdünnter Schwefelsäure trat eine geringe Trübung auf, welche mit Äther aufgenommen wurde. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieben zirka 0,05 g eines rötlichen Rückstandes, welcher nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 115° schmolz anstatt bei 121°, dem Schmelzpunkte der reinen Benzoesäure.

Das jetzt saure Filtrat wurde wieder alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die ätherische Flüssigkeit hinterließ eine minimale Menge eines roten Öles, dessen Lösung in Wasser schwach die Rungesche Anilinreaktion (Violettfärbung mit Chlorkalk) gab.

Auch das p-Amidobenzäthylanilid wurde fast gar nicht durch kochende Kalilauge angegriffen.

1 g p-Amidobenzäthylanilid (Smp. 161°) wurde mit 100 ccm Alkohol und 2,5 g Ätzkali 2 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Hierauf wurde nach dem Verdünnen der Reaktionsflüssigkeit mit Wasser die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert und die zurückbleibende Flüssigkeit heiß filtriert.

Die im Filtrate ausgeschiedenen Kristalle wurden nach einiger Zeit abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Die Menge des auf Ton getrockneten Rückstandes betrug zirka 0,9 g, der Schmelzpunkt lag bei 156—157° und beim Vermischen mit dem Ausgangsprodukte (Smp. 161°) wurde eine Depression des Schmelzpunktes nicht festgestellt.

Die Verseifungsversuche mit Kalilauge wurden auch auf die, obigen Verbindungen entsprechenden, Nitrokörper ausgedehnt.

Nach dem Kochen der alkoholischen Lösung des p-Nitrobenzanilids mit Kalilauge ließ sich ebenfalls eine geringe Menge Anilin mit Hilfe der Rungeschen Reaktion nachweisen, das Ausgangsprodukt und die Nitrobenzoesäure konnten jedoch nicht identifiziert werden, da ein roter Rückstand erhalten wurde, dessen Reinigung nicht möglich war.

Ähnlich lag der Fall beim p-Nitrobenzäthylanilid und bei dem p-Nitrobenzoylprodukte des Äthylidenphenylhydrazons.

Beim Kochen der erwähnten Nitroverbindungen mit Kalilauge trat Dunkelfärbung der Reaktionsflüssigkeit oder sogar Abscheidung verkohlter Massen ein (wie bei dem Nitrobenzoylprodukte des Äthylidenphenylhydrazons); und die entstandenen Spaltungs- wie Ausgangsprodukte konnten entweder gar nicht oder nur sehr schwer nachgewiesen werden.

Verseifungsversuche mit rauchender Salzsäure.

Da kochende Kalilauge sich somit als ungeeignet zur Verseifung erwiesen hatte, sollten Verseifungsversuche mit rauchender Salzsäure und zwar zunächst durch Kochen der alkoholischen Lösungen mit diesem Reagens auf dem Wasserbade angestellt werden. Allein schon der erste Versuch mit Benzanilid ergab ein dem entsprechenden Versuche mit Kalilauge beinahe analoges Resultat; und so wurde dazu übergegangen, die Einwirkung von rauchender Salzsäure auf verschiedene Anilinderivate (aromatischer Säuren) beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf höhere Temperaturen zu studieren.

1 g Benzanilid (Smp. 164—165°) wurde mit 5 ccm absoluten Alkohols und 20 ccm rauchender Salzsäure im Bombenrohre 2 Stunden lang auf zirka 130° erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohres stellte es sich heraus, daß immer noch etwas unverändertes Ausgangsprodukt vorhanden war; daher wurde eine neue Probe unter gleichen Versuchsbedingungen, um sicher zu gehen, gleich 12 Stunden lang der Einwirkung der rauchenden Salzsäure ausgesetzt.

Hierdurch endlich wurde die vollständige Verseifung des Benzanilides erzielt, wie sich bei der nachstehenden Untersuchung des Inhaltes der Röhre herausstellte.

Die im Rohre befindliche Flüssigkeit wurde in eine Schale gegossen und das Rohr mehrere Male mit Alkohol ausgespült. Nach dem Verjagen des Alkohols und der Hauptmenge der Salzsäure auf dem Wasserbade wurde der Rest mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Der Äther hinterließ einen schmutziggelben, bei 110—114° schmelzenden Rückstand, welcher aus Wasser umkristallisiert wurde und die glänzenden Blättchen der Benzoesäure vom Smp. 117,5—118,5° (unkorr.) lieferte.

Das wieder alkalisch gemachte Filtrat wurde ebenfalls ausgeäthert und der Äther durch Eintauchen in warmes Wasser verdunstet.

Es blieb ein rötliches Öl zurück, welches durch die Chlorkalk- und die Anilinschwarzreaktion als Anilin identifiziert wurde.

Das p-Amidobenzäthylanilid (Smp. 161°) wurde gleichfalls durch die angegebene Verseifungsmethode vollkommen zerlegt. Nur erhielt man hierbei nicht allein die p-Amidobenzoesäure und das Äthylanilin, wie erwartet wurde, sondern auch Anilin. Letzteres entsteht dadurch, daß die p-Amidobenzoesäure beim Erhitzen mit mäßig starker Salzsäure auf höhere Temperatur allmählich in Kohlendioxyd und Anilin zerfällt:

$$NH_2C_6H_4COOH = CO_2 + C_6H_5NH_2,$$

ein Vorgang, welcher bei zirka 180° die vollständige Spaltung der p-Amidobenzoesäure zur Folge hat.[1]) Aus diesem Grunde ist die Ausbeute an salzsaurem Amin beträchtlicher, als wenn nur Äthylanilin entstehen würde, während die Ausbeute an p-Amidobenzoesäure bedeutend hinter der theoretisch berechneten zurückbleibt.

Verwendet wurden, analog dem vorstehenden Versuche: 1 g p-Amidobenzäthylanilid (Smp. 161°), 5 ccm absoluten Alkohols und 20 ccm rauchender Salzsäure. Temperatur zirka 130°, Dauer 12 Stunden.

Nach Einengung des Röhreninhaltes auf dem Wasserbade und Verdünnen des Rückstandes mit Wasser wurde alkalisch

[1]) W. Weith, Berl. Berl. **12**, 105 (1879).

gemacht; die in Freiheit gesetzten Amine wurden mit Wasserdampf übergetrieben, das Destillat wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung nach Versetzen mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade eingedunstet, bis keine salzsauren Dämpfe mehr entwichen.

Der zähflüssige Rückstand wurde beim Aufbewahren im Exsikkator vollkommen fest und schmolz sehr unscharf von 121—157°.

Seine Menge betrug über 0,8 g und dürfte zirka 0,65 g im Höchstfalle erreichen, wenn sich bei der Verseifung nur Äthylanilin gebildet hätte; aus oben angeführtem Grunde ist aber auch Anilin entstanden. Da nun erfahrungsgemäß Verbindungen, welche bei verschiedener Konstitution fast gleichen Schmelzpunkt haben, bei ihrer Mischung den Schmelzpunkt bedeutend erniedrigen, kommt es, daß das Gemisch von salzsaurem Anilin (Smp. 192°)[1]) und salzsaurem Äthylanilin (Smp. 172—175°)[2]) schon bei 121° zu schmelzen beginnt.

Zum Nachweise der beiden Amine löste man das salzsaure Gemisch in Wasser, nahm die durch Natronlauge abgeschiedenen Amine mit Äther auf und verdunstete den Äther.

Das zurückbleibende rötliche Öl wies den eigentümlichen Geruch des Äthylanilins auf und eine stark verdünnte, wässrige Lösung gab mit Chlorkalk die Rungesche Anilinreaktion.

Äthylanilin färbt sich nach A. W. Hofmann[3]) mit Chlorkalk nicht.

Um die p-Amidobenzoesäure nachweisen zu können, säuerte man das alkalische Filtrat mit Essigsäure schwach an und nahm mit Äther auf. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb eine geringe Menge einer braunen, festen Substanz, welche nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 164—174° schmolz. Die reine p-Amidobenzoesäure hat den Schmelzpunkt 186—187°.[4])

---

[1]) A. Pinner, Berl. Ber. **14,** 1083 (1881).

[2]) Reynolds, Journ. of the chem. Soc. **61,** 455 (1892).

[3]) Liebigs Ann. **74,** 130 (1850).

[4]) J. Wilbrand und F. Beilstein, Liebigs Annal. **128,** 265 (1863); ferner W. Weith, Berl. Ber. **12,** 105 (1879).

Da die geringe zur Verfügung stehende Menge des Rohproduktes eine nochmalige Reinigung durch Umkristallisieren nicht gestattete, wurde die nach A. Ladenburg[1]) „für die p-Amidobenzoesäure charakteristische Reaktion" angestellt.

Eine Probe des aus Wasser umkristallisierten Produktes wurde in heißem destilliertem Wasser aufgelöst und die in ein Uhrglas filtrierte Flüssigkeit mit einigen Tropfen wässriger Bleiacetatlösung versetzt. Nach einiger Zeit schieden sich stäbchenförmige, sich zu Drusen zusammensetzende Kristalle ab.

Da Ladenburg[2]) lediglich die Tatsache angibt, daß beim Versetzen der wässrigen Lösung von p-Aminobenzoesäure mit Bleiacetat ein kristallinischer Niederschlag ausfällt, ohne das Aussehen der Kristalle näher zu beschreiben, wurde zum Vergleiche eine wässrige Lösung von reiner p-Amidobenzoesäure ebenfalls mit Bleiacetatlösung zusammengebracht, wodurch Kristalle von gleichem Habitus wie oben erhalten wurden.

Damit dürfte das betreffende Verseifungsprodukt genügend als p-Amidobenzoesäure charakterisiert sein.

Verseifung des Reduktionsproduktes des p-Nitrobenzoyläthylidenphenylhydrazons mittelst rauchender Salzsäure im Bombenofen.

Nachdem somit die Bedingungen festgestellt worden sind, unter denen eine vollständige Verseifung der Anilide aromatischer Säuren erreicht werden kann, wurde nunmehr 1 g des reduzierten p-Nitrobenzoyläthylidenphenylhydrazons unter Zusatz von 5 ccm absoluten Alkohols und 20 ccm rauchender Salzsäure 12 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohre auf zirka 130° erhitzt. Hierauf wurde der Inhalt des Rohres nach Verdunstung des Alkohols auf dem Wasserbade in einen Kolben gespült und durch die alkalisch gemachte Flüssigkeit Wasserdampf hindurchgetrieben. Es ging ein gelbliches Öl über, welches sich teilweise in der Vorlage in dem mitüberdestillierenden Wasser wieder auflöste. Nach etwa $^3/_4$ Stunden wurde die Destillation mit Wasserdampf unterbrochen, das

[1]) A. Ladenburg, Berl. Ber. **6**, 130 (1873).
[2]) l. c.

wässrige Destillat zweimal ausgeäthert und die ätherische Lösung nach Versetzen mit einigen Tropfen rauchender Salzsäure vorsichtig auf dem Wasserbade eingedunstet, bis keine salzsauren Dämpfe mehr entwichen. Der zähflüssige Rückstand (zirka 0,4 g), welcher beim Erkalten kristallinisch erstarrte, wurde auf Ton gestrichen. Das so erhaltene schmutzigweiße Produkt schmolz bei 189,5—191° und stellte ein salzsaures Salz vor.

Eine Probe wurde in wenig Wasser gelöst und mit Kalilauge versetzt. Das ausgeschiedene, fast farblose Öl war in Äther sehr leicht und in Wasser schwer löslich.

Ferner gab das Öl mit konzentrierter Schwefelsäure und Kaliumbichromat die Anilinschwarzreaktion und eine stark verdünnte, wässrige Lösung mit Chlorkalk die Rungesche Reaktion.

Da auch der Schmelzpunkt des salzsauren Salzes (189,5° bis 191°) gut mit dem des salzsauren Anilins (Smp. 192°)[1]) übereinstimmt, dürfte hinlänglich bewiesen sein, daß das eine Verseifungsprodukt mit Anilin identisch ist.

Das andere Verseifungsprodukt wurde erhalten, indem man die im Kolben zurückgebliebene, alkalische Flüssigkeit mit Essigsäure ansäuerte und zweimal mit nicht zu wenig Äther ausschüttelte. Der Äther hinterließ einen kristallinischen, nach Essigsäure riechenden, hellbraunen Rückstand, welcher unter dem Mikroskop aus farblosen Prismen mit abgeschrägten Endflächen bestand. Die Kristalle wurden mit dem Porzellanspatel abgekratzt, mit Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Die Ausbeute betrug zirka 0,5 g; und die etwas braunen Kristalle schmolzen bei 163—170°. Ihre Löslichkeit in Salzsäure wie Natronlauge wies auf eine Amidosäure hin; aus p-Amidobenzoesäure (Smp. 186—187°) bestanden sie indessen nicht, wie anfangs nach dem Verhalten der Kristalle gegen Säuren wie Basen und nach dem Schmelzpunkte vermutet wurde, da ein Gemisch der beiden Substanzen schon bei 137—145° schmolz. Außerdem unterschied sich das Produkt vom Smp. 163—170° noch von der p-Amidobenzoesäure durch die Unlöslichkeit in Wasser.

---

[1]) A. Pinner, Berl. Ber. **14**, 1083 (1881).

Das Rohprodukt erwies sich als leicht löslich in kaltem Methyl- wie Äthylalkohol und heißem Benzol, als schwer löslich in Äther und als fast unlöslich in Ligroin und Wasser, in der Kälte wie beim Kochen.

Durch zweimaliges Umkristallisieren aus einem Gemische von 1 Teil Ligroin und 3 Teilen Benzol gereinigt, schmolz die Amidosäure bei 177—178° (korr.) (unter teilweiser Zersetzung, Gasentwicklung). Unter dem Mikroskop erscheinen die bräunlichgelben Kristalle als Prismen mit abgeschrägten Endflächen.

Elementaranalyse.

1. C- und H-Bestimmung.

0,1394 g Substanz gaben 0,3340 g CO_2 und 0,0849 g H_2O, d. i. 65,35 % C und 6,81 % H.

2. N-Bestimmung.

0,1248 g Substanz lieferten 9,5 ccm feuchten Stickstoff bei 16,5° und 757 mm, d. i. 8,78 % N.

Wie schon erwähnt, weist die Löslichkeit der fraglichen Substanz in Salzsäure wie Natronlauge auf eine Amidosäure hin. Die erhaltenen Werte für C, H und N stimmen gut mit den nach der Formel der p-Äthylamidobenzoesäure berechneten überein, so daß mit größter Wahrscheinlichkeit die letztere Verbindung hier vorliegt.

Berechnet für $COOHC_6H_4NHC_2H_5 = C_9H_{11}NO_2$:	Gefunden:
C = 65,40 %	C = 65,35 %
H = 6,71 %	H = 6,81 %
N = 8,50 %	N = 8,78 %.

Darstellung der p-Äthylamidobenzoesäure.

Die noch nicht bekannte p-Äthylamidobenzoesäure wurde nach einem Verfahren erhalten, wie es H. Meyer[1]) für die Darstellung von Alkylanthranilsäuren angegeben hat.

In einem Kolben wurden 20 g p-Amidobenzoesäure mit 200 ccm Wasser übergossen, hierzu wurde soviel Ätzkali (ca. 10 g), daß die p-Amidobenzoesäure unter Bildung ihres Kalium-

[1]) Monatsh. f. Chem. **21**, 930 (1900).

salzes in Lösung ging, und schließlich 23 g Äthyljodid hinzugefügt und das Reaktionsgemisch zirka 6 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der schon während des Kochens abgeschiedene, schmutzigweiße Niederschlag abfiltriert, tüchtig mit kaltem Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug zirka 20 g. Die Trennung der p-Äthylamidobenzoesäure von der gleichzeitig gebildeten, schon bekannten Diäthylsäure (Smp. 188°)[1]) gestaltete sich sehr schwierig; es bedurfte zahlreicher Kristallisationen aus einem Gemische von 1 Teil Ligroin und 6 Teilen Benzol, um die p-Äthylamidobenzoesäure rein, in Form bräunlichgelber Prismen mit abgeschrägten Endflächen vom Smp. 177—178° (korr.), zu gewinnen.

Die Stickstoffbestimmung bestätigte die Formel

$$COOHC_6H_4NHC_2H_5 = C_9H_{11}NO_2,$$

welche $N = 8{,}50\,\%$ verlangt.

N-Bestimmung.

0,1662 g Substanz lieferten 12,2 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 758 mm, d. i. 8,45 % N.

Die so erhaltene p-Äthylamidobenzoesäure verhielt sich gegen Lösungsmittel genau so wie das bei 177—178° schmelzende Verseifungsprodukt des reduzierten p-Nitrobenzoyläthylidenphenylhydrazons, außerdem schmolz ein Gemisch ebenfalls bei 177°—178°. Damit dürfte die Identität beider Substanzen zur Genüge bewiesen sein.

Die beiden Verseifungsprodukte sind im vorstehenden einerseits als Anilin, anderseits als p-Äthylamidobenzoesäure identifiziert worden; damit ist zugleich der Nachweis dafür erbracht, daß die p-Nitrobenzoylgruppe bei der Benzoylierung den Imidwasserstoff der Hydrazonverbindung ersetzt hat.

Vergegenwärtigen wir uns nun an der Hand von Formeln die Vorgänge, welche sich bei den einzelnen Reaktionen vermutlich abgespielt haben.

---

[1]) W. Michler und A. Gradmann, Berl. Ber. **9**, 1912 (1876).

1. Bei der Benzoylierung des Äthylidenphenylhydrazons:

$$C_6H_5NHN = CHCH_3 + ClCOC_6H_4NO_2 \quad HCl + C_6H_5N \begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix} N = CHCH_3$$
$$COC_6H_4NO_2.$$

2. Bei der Reduktion des p-Nitrobenzoyläthylidenphenylhydrazons:

$$C_6H_5NN = CHCH_3 \longrightarrow C_6H_5NH$$
$$COC_6H_4NO_2 \qquad\qquad COC_6H_4NHC_2H_5;$$

denn 3. bei der Verseifung lieferte das Reduktionsprodukt:

$$C_6H_5NH_2 \text{ und } COOHC_6H_4NHC_2H_5.$$

Danach müßte bei der Reduktion des p-Nitrobenzoyläthylidenphenylhydrazons der Äthylidenrest des Hydrazons als Äthylgruppe in die naszierende Amidogruppe des Benzoyls eingetreten sein.

Um nun einen endgültigen Beweis für die Richtigkeit der angeführten Formeln erbringen zu können, erschien es notwendig, noch folgende 3 Fragen aufzuklären:

α) Entsteht bei der Kondensation von Anilin und p-Äthylamidobenzoesäure auch wirklich das unter 2. angeführte Reduktionsprodukt?

β) Ist nicht vielleicht die Anwesenheit des Äthylalkohols bei der Reduktion des p-Nitrobenzoyläthylidenphenylhydrazons für die Bildung der Äthylamidobenzoylgruppe des Reduktionsproduktes verantwortlich zu machen?

γ) Welches Schicksal hat der zweite Hydrazinstickstoff erlitten?

α) Synthese des Reduktionsproduktes des p-Nitrobenzoyläthylidenphenylhydrazons.

Die Lösung von 4 g p-Äthylamidobenzoesäure in 250 ccm getrockneten Benzols wurde in einem geräumigen Kolben mit 8 g Anilin und 20 g Phosphorpentoxyd zirka 12 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten gab man Eisstückchen und dann vorsichtig unter Umschütteln starke Kalilauge im Überschusse hinzu, destillierte das Benzol ab und ätherte die erkaltete Flüssigkeit im Kolben aus. Beim Verdunsten des Äthers blieb ein rotbraunes Öl

zurück, in welchem sich nach einiger Zeit farblose Nadeln ausschieden. Das zähflüssige Öl wurde auf Ton gepreßt. Die Menge der zurückbleibenden farblosen, festen Substanz betrug zirka 1,5 g.

(Durch Ansäuern der alkalischen, ausgeätherten Flüssigkeit mit Essigsäure und Aufnehmen mit Äther konnte eine gewisse Menge p-Äthylamidobenzoesäure zurückgewonnen werden, ein Beweis dafür, daß Anilin sich mit p-Äthylamidobenzoesäure [wohl wegen der Äthylamidogruppe] sehr schwer unter Wasseraustritt zu p-Äthylamidobenzanilid kondensiert, welch letzteres, wie gezeigt, gegen kochende Kalilauge sehr beständig ist).

Die farblose, feste Substanz stellte noch nicht das reine Kondensationsprodukt vor, sondern mußte noch öfters, zur Trennung von einem beigemischten Körper (vermutlich einem zweiten Kondensationsprodukte)[1]), aus einem Gemische von 1 Teil Ligroin und $1^1{}_2$ Teilen Benzol umkristallisiert werden, bis man das Kondensationsprodukt rein in Form schneeweißer, schmaler Prismen vom Smp. 135,5—136,5° (korr.) erhielt. Die Ausbeute an Reinsubstanz betrug zirka 0,4 g.

Durch die Elementaranalyse wurde die Entstehung eines Körpers von der Zusammensetzung $C_6H_5NHCOC_6H_4NHC_2H_5 = C_{15}H_{16}N_2O$ = p-Äthylamidobenzanilid nachgewiesen.

1. C- und H-Bestimmung.

0,0984 g Substanz gaben 0,2689 g CO_2 und 0,0580 g H_2O, d. i. 74,53% C und 6,59% H.

2. N-Bestimmung.

0,1113 g Substanz lieferten 11,1 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 761 mm, d. i. 11,53% N.

Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2O$:	Gefunden:
C = 74,94%	C = 74,53%
H = 6,71%	H = 6,59%
N = 11,69%	N = 11,53%.

Das Kondensationsprodukt erwies sich als identisch mit dem Reduktionsprodukte des p-Nitrobenzoyl-

[1]) Wurde nach dem Erhitzen des Kondensationsgemisches das Benzol nicht abdestilliert, sondern abgegossen und der Rückstand für sich weiter verarbeitet, so konnte das reine Kondensationsprodukt (Smp. 135,5–136,5°) durch einmaliges Umkristallisieren gewonnen werden.

äthylidenphenylhydrazons (Smp. 135,5—136,5°), denn der Schmelzpunkt wurde durch Vermischen mit letzterem nicht geändert.

α) Die erste der drei aufgeworfenen Fragen, ob wirklich bei der Kondensation von Anilin und p-Äthylamidobenzoesäure das Reduktionsprodukt des p-Nitrobenzoyläthylidenphenylhydrazons vom Smp. 135,5—136,5° erhalten wird, konnte somit in bejahendem Sinne gelöst werden.

β) Die zweite Frage schien am einfachsten dadurch beantwortet werden zu können, daß die Reduktion des p-Nitrobenzoyläthylidenphenylhydrazons unter sonst gleichen Versuchsbedingungen anstatt in äthyl-, in methylalkoholischer Lösung vorgenommen wurde.[1]) Wurde hierbei ebenfalls das Reduktionsprodukt vom Smp. 135,5—136,5° erhalten, so war damit unzweifelhaft dargetan, daß die Äthylidengruppe des Hydrazons sich mit der p-Amidobenzoesäure zu der p-Äthylamidobenzoesäure vereinigt haben muß.

Das bei diesem Versuche durch Ammoniak im Überschusse aus der heiß filtrierten Reduktionsflüssigkeit ausgefällte, schmutzigweiße, flockige Reduktionsrohprodukt wurde nach Ablauf eines halben Tages abfiltriert, mit ammoniakalischem Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus 1 Teil Ligroin und 1 Teil Benzol gereinigt, schmolz das Produkt sowohl für sich wie beim Vermischen mit dem Reduktionsprodukte des p-Nitrobenzoyläthylidenphenylhydrazons in äthylalkoholischer Lösung bei 135,5—136,5° (korr.). Da außerdem das Aussehen der Kristalle das gleiche war (weiße, schmale Prismen), dürfte die Identität beider Substanzen zur Genüge festgestellt sein.

Aus der Verbindung

$$C_6H_5NN=CHCH_3$$
$$\diagdown$$
$$COC_6H_4NO_2$$

ist durch Reduktion eine Substanz von der Zusammensetzung

$$C_6H_5NH$$
$$\diagdown$$
$$COC_6H_4NHC_2H_5$$

[1]) Vergl. pag. 46.

entstanden, welche, abgesehen natürlich von der eingetretenen Reduktion, alle Atome der ursprünglichen Verbindung aufweist bis auf den zweiten Hydrazinstickstoff.

γ) Ist dieser nun als freier Stickstoff abgespalten oder hat er eine Reduktion zu Ammoniak erlitten?

Zur Entscheidung dieser Frage wurde folgender, qualitativer Versuch angestellt:

1 g p-Nitrobenzoyläthylidenphenylhydrazon wurde, wie angegeben, unter Zusatz von 50 ccm Methylalkohol, 6 g Zinkstaub und 45 ccm verdünnter Schwefelsäure reduziert. Nach dem Filtrieren der heißen Reduktionsflüssigkeit in den Kolben eines Ammoniak-Destillationsapparates wurde der Alkohol abdestilliert, die im Kolben zurückgebliebene Flüssigkeit mit Natronlauge hierauf alkalisch gemacht und wieder zirka $^1/_2$ Stunde destilliert, wobei die Vorlage verdünnte Salzsäure enthielt.

Die saure Vorlage = Flüssigkeit gab folgende Reaktionen:

1. Das Destillat wurde mit Nesslers Reagenz versetzt; es entstand sofort ein braunroter Niederschlag, wie ein solcher durch Einwirkung von Nesslers Reagenz auf Ammoniak gebildet wird.

Die Versuche wurden auf wässrige Lösungen von salzsaurem Methyl- wie Äthylamin ausgedehnt, da die Möglichkeit der Entstehung beider Amine beim Reduzieren nicht ganz ausgeschlossen ist.

Salzsaures Methylamin gab mit Nesslers Reagenz einen gelben und salzsaures Äthylamin mit dem erwähnten Reagenz einen weißen Niederschlag. Ein Gemisch von viel Ammoniakflüssigkeit mit wenig salzsaurem Äthylamin lieferte einen rotbraunen Niederschlag, während durch Vermischen von wenig Ammoniakflüssigkeit mit viel salzsaurem Äthylamin ein gelber Niederschlag erhalten wurde.

Das oben erwähnte Destillat dürfte demnach (neben freier verdünnter Salzsäure) ausschließlich salzsaures Ammoniak enthalten haben.

2. Um ganz sicher zu gehen, dampfte ich den Rest der Flüssigkeit in der Vorlage auf dem Wasserbade zur Trockne

ein, löste den Rückstand in Wasser auf und versetzte die filtrierte Lösung mit Platinchlorid.

Es entstand sofort ein dicker Niederschlag der charakteristischen, gelben Oktaëder des Ammondoppelsalzes.[1])

Kondensationsversuche.

Durch das Entstehen von Anilin bei der Verseifung des Reduktionsproduktes des p-Nitrobenzoyläthylidenphenylhydrazons ist bewiesen worden, daß die p-Nitrobenzoylgruppe beim Benzoylieren den Imidwasserstoff der Hydrazonverbindung ersetzt hat, daß das p-Nitrobenzoylprodukt also als ein α-Äthyliden-β-p-Nitrobenzoyl-β-Phenylhydrazin anzusehen ist.

$$C_6H_5NN=CHCH_3$$
$$\diagdown$$
$$COC_6H_4NO_2.$$

Nach der Auffassung von Hantzsch,[2]) welcher den Grund für die Isomerie bei Hydrazonen (und Oximen) in einer asymmetrischen Anordnung der an die (beiden gemeinsame) Gruppe $\diagdown C=N-$ gebundenen Radikale sieht, sind den 2 isomeren Äthylidenphenylhydrazonen die folgenden Formeln zuzuschreiben:

I. $CH_3CH \parallel NNHC_6H_5$ und II. $HCCH_3 \parallel NNHC_6H_5$

Unter Zugrundelegung dieser Auffassung kann man für die beiden möglichen p-Nitrobenzoylderivate des erwähnten Hydrazons die folgenden Formelbilder aufstellen:

I. $CH_3CH(COC_6H_4NO_2) \parallel NNC_6H_5$ und II. $H-C(-CH_3)(COC_6H_4NO_2) \parallel N-N-C_6H_5$

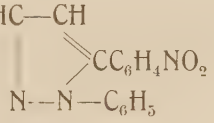
Würde das von mir nach der Vorschrift von Lockemann und Liesche[3]) dargestellte p-Nitrobenzoyläthylidenphenyl-

[1]) Das Platindoppelsalz des Äthylamins kristallisiert in tri- und hexagonalen Tafeln, das des Methylamins ebenso.

[2]) Berl. Ber. **24**, 3511 (1891).

[3]) Liebigs Ann. **342**, 14–50 (1905).

hydrazon vom Smp. 116—116,5° der Formel II entsprechen, so könnte es möglich sein, durch innere Kondensation einen Körper von der Zusammensetzung:



zu gewinnen.

a) Kondensationsversuch mit Phosphorpentoxyd.

Phosphorpentoxyd erwies sich als ungeeignet, da das p-Nitrobenzoyläthylidenphenylhydrazon in Benzollösung bei längerem Kochen durch dieses Kondensationsmittel vollkommen zersetzt wurde.

b) Kondensationsversuch mit Zinkchlorid.

0,7 g p-Nitrobenzoyläthylidenphenylhydrazon wurden in Benzollösung mit Chlorzink zirka 16 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Danach wurde heiß filtriert, wobei ein fester Rückstand, wie sich bei der Untersuchung herausstellte, von Zinkchlorid auf dem Filter zurückblieb, und das benzolische Filtrat eingedunstet. Es hinterblieben 0,6 g einer festen Substanz, welche noch die Chlor- und Zinkreaktion gab. Deshalb wurde der letztere Rückstand nochmals mit Benzol ausgekocht und die heiß filtrierte Lösung auf dem Wasserbade zur Vertreibung des Benzols erhitzt. Der so erhaltene Rückstand (0,45 g) wies ganz die Eigenschaften des Ausgangsproduktes auf und schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol sowohl für sich als auch mit dem p-Nitrobenzoyläthylidenphenylhydrazon (Smp. 116—116,5°) gemischt bei 116—116,5°.

Der negative Erfolg beim Kondensieren mit Zinkchlorid deutet darauf hin, daß die Formel I für das p-Nitrobenzoyläthylidenphenylhydrazon die wahrscheinlichere ist. Eine Stütze erhält diese Annahme noch dadurch, daß bei Betrachtung der Raumformeln für die zwei möglichen p-Nitrobenzoylderivate eine „sterische Hinderung“ bei der Formel II nicht ausgeschlossen erscheint, da hier die Methylgruppe des

Aldehyds den an den zweiten Hydrazinstickstoff gebundenen beiden großen Gruppen ($COC_6H_4NO_2$ und C_6H_5) benachbart ist. Ferner haben Lockemann und Liesche[1]) unter Hinweis auf die bekannte Erscheinung, daß die Benzoylderivate ganz allgemein höher schmelzen als die dazu gehörigen Stammsubstanzen, das von ihnen dargestellte α-Äthyliden-β-benzoyl-β-phenylhydrazin (Smp. 89—90°) als Benzoylderivat des Hydrazons vom Smp. 57° und nicht des Hydrazons vom Smp. 98—101° aufgefaßt. Erwägt man nun, daß die Benzoesäure bei 121°, die p-Nitrobenzoesäure bei 240°, das erwähnte Benzoylderivat des Äthylidenphenylhydrazons bei 89—90° und das von mir dargestellte p-Nitrobenzoylprodukt desselben Hydrazons bei 116—116,5° schmilzt, so wird man zu dem Schlusse kommen, daß mit größter Wahrscheinlichkeit dem p-Nitrobenzoyläthylidenphenylhydrazon die Formel I zuzuschreiben ist.

Im Anschlusse hieran wird man mit einiger Berechtigung auf die zwei isomeren Äthylidenphenylhydrazone die beiden Stereoformeln folgendermaßen verteilen können:

$$\begin{array}{l} HCCH_3 \\ \| \\ NNHC_6H_5 \end{array} \qquad \text{und} \qquad \begin{array}{l} CH_3CH \\ \| \\ NNHC_6H_5 \end{array}$$

α-Hydrazon (Smp. 98—101°) β-Hydrazon (Smp. 57°).

C. Versuche, das p-Nitrobenzoylderivat des hochschmelzenden Äthylidenphenylhydrazons darzustellen.

Bei der Einwirkung von p-Nitrobenzoylchlorid auf das Äthylidenphenylhydrazon in Pyridinlösung waren sowohl Hydrazon vom Smp. 98—101° wie tiefschmelzendes Hydrazon als auch Rohprodukte von wechselndem Schmelzpunkte verwendet worden, trotzdem wurde jedes Mal dasselbe Nitrobenzoylderivat vom Smp. 116—116,5° (korr.) gewonnen, von dem (vergl. die Ausführungen des vorstehenden Abschnittes) vermutet wurde, daß es als p-Nitrobenzoylderivat des β-Hydrazons vom Smp. 57° zu betrachten ist.

[1]) l. c.

Es sollte nun der Versuch gemacht werden, das dem hochschmelzenden Hydrazon entsprechende p-Nitrobenzoylprodukt darzustellen.

Die Versuche wurden unter Berücksichtigung der bei den Versuchen mit Benzoylchlorid angegebenen Gesichtspunkte (vergl. hierzu Abschnitt II unter A) ausgeführt. Es dürfte daher genügen, wenn ich mich darauf beschränke, kurz die Resultate der betreffenden Versuche hervorzuheben, ohne über die Versuche selbst ausführlich zu berichten.

Versuch α. Wurden 5 g geglühtes Kaliumkarbonat dem Reaktionsgemische hinzugefügt (vergl. den entsprechenden Versuch a mit Benzoylchlorid pag. 23 und die Darstellung des p-Nitrobenzoyläthylidenphenylhydrazons pag. 38), so resultierten p-Nitrobenzoesäureanhydrid und das p-Nitrobenzoylprodukt des Hydrazons vom Smp. 116—116,5° (korr.).

Der Versuch β ist dem Versuche c (pag. 25) mit Benzoylchlorid ganz analog. Verwendet wurden: 3 g Hydrazon, 8 ccm Pyridin, 75 ccm Äther, 180 ccm 10%iger Natriumkarbonatlösung (an Stelle der 10%igen Natronlauge) und 7 g p-Nitrobenzoylchlorid gelöst in 100 ccm trocknen Äthers.

Die Vorlage enthielt Äther und 5 ccm Pyridin.

Das Resultat bestand darin, daß sich reines p-Nitrobenzoesäureanhydrid vom Smp. 189—190° abschied und daß das Hydrazon unangegriffen zurückgewonnen wurde.

Es gelang demnach nicht, ein p-Nitrobenzoylderivat des hochschmelzenden Hydrazons darzustellen.

An dieser Stelle möchte ich noch darauf hinweisen, daß bei den Versuchen mit Benzoylchlorid wie mit p-Nitrobenzoylchlorid die zurückerhaltenen, etwas zersetzten Hydrazone nach dem Abpressen auf Ton einen Schmelzpunkt aufwiesen, welcher etwas über dem der β-Form lag, was mit den Ausführungen unter Abschnitt II, A übereinstimmt.

Nach einmaligem Umkristallisieren aus Ligroin wurde ein höherer Schmelzpunkt von zirka 75° erhalten.[1])

[1]) Vergl. hierzu die Angabe von O. Liesche (Inaug.-Diss., Leipzig 1904), daß man aus niedrigerschmelzenden Präparaten nach ein- oder zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther den Schmelzpunkt 99—101° erhält.

III. Schlußbetrachtung.

Von einer großen Anzahl von Hydrazinderivaten sind 2 isomere Modifikationen bekannt.[1])

Die stichhaltigste Erklärung für diese Isomerieerscheinungen gibt die Theorie von Hantzsch,[2]) wonach die Isomerie bei Hydrazonen (und Oximen) durch eine asymmetrische Anordnung der an die Gruppe $\diagup C = N —$ gebundenen Radikale bedingt ist. In Übereinstimmung damit steht die Tatsache, daß es bis jetzt nicht gelungen ist, isomere Hydrazone symmetrisch konstituierter Ketone (R—CO—R) darzustellen.[3])

Nun sollte nach E. Fischer[4]) das Acetaldehydphenylhydrazon in 2 oder 3 isomeren Formen existieren, welche bei 63—65° und 98—101°, bezw. bei 80° schmelzen. Diese mit der Theorie von Hantzsch nicht in Einklang zu bringende Angabe ist von Lockemann und Liesche[5]) dahin korrigiert worden, daß das erwähnte Hydrazon nur 2 Isomere vom Smp. 57° (β) und 98—101° (α) bildet und daß demnach die von E. Fischer[6]) beschriebenen Produkte vom Smp. 63—65° und 80° wahrscheinlich aus einer (eventuell isomorphen) Mischung von α- und β-Hydrazon bestehen.

Die Theorie von Hantzsch weist den 2 isomeren Acetaldehydphenylhydrazonen die folgenden Formelbilder zu:

I. $HCCH_3$ ‖ $NNHC_6H_5$ und II. $HCCH_3$ ‖ $C_6H_5NHN.$

[1]) Vergl. Lockemann und Liesche, Liebigs Ann. **342**, 15—18 (1905).

[2]) A. Hantzsch und Fr. Kraft, Berl. Ber. **24**, 3511 (1891) und A. Hantzsch, ebenda **26**, 9 (1893).

[3]) B. Overton, Berl. Ber. **26**, 26 (1893).

[4]) Berl. Ber. **26**, 795 (1896).

[5]) Liebigs Ann. **342**, 14—50 (1905).

[6]) l. c.

Es wäre nun noch zu entscheiden, welches Formelbild dem hochschmelzenden und welches dem tiefschmelzenden Hydrazone entspricht.

Durch Ersatz des Imidwasserstoffes durch irgend ein einwertiges Radikal müßte es möglich sein, 2 verschiedene Derivate zu gewinnen.

Die Versuche von Lockemann und Liesche[1]) mit dem einfachen Benzoylchlorid bei Gegenwart von Pyridin führten jedoch zu dem Ergebnisse, daß trotz der Verwendung von hochschmelzendem wie tiefschmelzendem Hydrazon nur ein und dasselbe Benzoylderivat (des ungespaltenen Hydrazons) vom Smp. 89—90° erhalten wurde.

Die erwähnten Forscher erklären dies damit, daß sie eine Umwandlung der einen Form in die andere bei der Benzoylierung annehmen.

Für die beiden hypothetischen Benzoylderivate des Acetaldehydphenylhydrazons kann man, im Anschlusse an die oben angeführten Hydrazonformeln, die folgenden Konstitutionsbilder aufstellen:

I. $HCCH_3\ COC_6H_5$ ‖ / $N—N—C_6H_5$ und II. $C_6H_5CO\ HCCH_3$ \ ‖ $C_6H_5—N—N$.

Bei Formel I würden sich die zwei großen Gruppen (C_6H_5 und COC_6H_5) in größter Nähe der Methylgruppe befinden. Gegen eine derartige sterische Konstitution spricht auch die Tatsache, daß es nicht möglich war, ein Kondensationsprodukt zu gewinnen.[2])

Hiernach kann man mit einiger Wahrscheinlichkeit dem erwähnten Benzoylprodukte die Formel II zusprechen.

Nun weisen ganz allgemein die Benzoylderivate einen höheren Schmelzpunkt auf als die entsprechenden, basischen Stammsubstanzen; darauf fußend haben Lockemann und Liesche[1]) die Vermutung ausgesprochen, daß das von ihnen dargestellte α-Äthyliden-β-benzoyl-β-phenylhydrazin vom Smp. 89—90° als Benzoylderivat des Hydrazons vom Smp. 57°

[1]) l. c.

[2]) Vergl. Lockemann und Liesche, l. c.

aufzufassen ist. Im Anschlusse hieran haben sie von den beiden nach der Theorie von Hantzsch für die isomeren Acetaldehydphenylhydrazone aufgestellten Formelbildern dem tiefschmelzenden Hydrazon die Formel II zuerkannt, so daß für das hochschmelzende Hydrazon die Formel I übrigbleibt.

Die Untersuchungen über die Isomerieerscheinung beim Acetaldehydphenylhydrazon sind von mir weitergeführt worden.

Das Resultat der Versuche kann man kurz dahin zusammenfassen, daß alle im Verlaufe der Untersuchung gemachten Beobachtungen durchaus für die Richtigkeit der vorstehend wiedergegebenen Anschauungen von Lockemann und Liesche sprechen.

Zunächst wurde versucht, durch Abänderung der Versuchsbedingungen das dem hochschmelzenden Acetaldehydphenylhydrazon entsprechende Benzoylderivat darzustellen. Bei diesen Versuchen wurde vor allem die Tatsache berücksichtigt, daß das die Entstehung des Benzoylderivates des unzersetzten Hydrazones ermöglichende Reaktionsgemisch stets deutlich sauren Charakter aufwies, so daß infolge der großen Empfindlichkeit des α-Äthyliden-β-Phenylhydrazins bereits gegen saure Dämpfe mit Notwendigkeit sich unter diesen Umständen nur das Benzoylderivat des tiefschmelzenden Hydrazons bilden kann.

Für das bei der Einwirkung von p-Nitrobenzoylchlorid auf hochschmelzendes wie tiefschmelzendes Hydrazon bei Gegenwart von Pyridin gewonnene α-Äthyliden-β-p-Nitrobenzoyl-β-Phenylhydrazin wurde von den beiden im Hantzschschen Sinne möglichen Formeln in analoger Weise wie bei dem entsprechenden Benzoylderivate die Formel II als die wahrscheinlichere angenommen, einmal weil eine „sterische Hinderung“ infolge des um eine Nitrogruppe vergrößerten Benzoylrestes die Existenz von Formel I noch mehr in Frage stellt und dann wegen der negativen Erfolge der Kondensationsversuche.

Die Versuche, das p-Nitrobenzoylderivat des hochschmelzenden Hydrazons darzustellen, ergaben zwar nicht das gewünschte Resultat, jedoch Aufschluß darüber, unter welchen Versuchsbedingungen man Derivate des unzersetzten Hydrazons

und unter welchen Bedingungen man solche des Hydrazins erwarten kann.

Im Grunde genommen kommen die bei den hier mitgeteilten Versuchen mit Benzoylchlorid wie mit p-Nitrobenzoylchlorid gewonnenen Erfahrungen darauf hinaus, daß bei den von anderer Seite gemachten Benzoylierungsversuchen der Hydrazone zu wenig die schon von E. Fischer[1]) angeführte Tatsache berücksichtigt wurde, daß alle Hydrazone beim Erhitzen mit Salzsäure in Phenylhydrazin und den betreffenden Aldehyd gespalten werden. Naturgemäß verhalten sich die einzelnen Hydrazone nicht gleichmäßig gegen die Einwirkung der Salzsäure, je nach ihrer Beständigkeit oder Unbeständigkeit werden sie schwerer oder leichter zersetzt; so tritt (nach Lockemann und Liesche, l. c.) beim Acetaldehydphenylhydrazon schon Zersetzung ein beim Übergießen der trocknen Kristalle mit verdünnter Salzsäure und bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffgas im Exsikkator.

Beim Hinzufügen von konzentrierter Salzsäure zu den auf einem Uhrglase befindlichen Kristallen des Acetaldehydphenylhydrazons löste sich nun das erwähnte Hydrazon momentan auf unter Abscheidung von Acetaldehyd (am Geruche leicht zu erkennen!) und unter Bildung von salzsaurem Phenylhydrazin, welch letzteres beim Zusammenbringen mit Fehlingscher Lösung in der Kälte sofort unter Stickstoffentwicklung und Abscheidung von gelbem Kupferhydroxydul (oder rotem Kupferoxydul) zerfiel. Derselbe Vorgang, nämlich der Zerfall des Acetaldehydphenylhydrazons in Aldehyd und Hydrazin, tritt naturgemäß auch ein beim Zusammenbringen des Hydrazons mit dem (immer etwas freie Säure enthaltenden) stark sauer reagierenden Benzoylchloride sowie der ätherischen Lösung des p-Nitrobenzoylchlorides.

An dieser Stelle sei erwähnt, daß die Zersetzung des Acetaldehydphenylhydrazons bei längerem Aufbewahren an der Luft oder im Exsikkator (Gelbfärbung und Zerfließen der vordem kristallinischen Masse) in vollständig anderer Richtung vor sich geht als bei der Einwirkung von Salzsäure; denn

[1]) Liebigs Ann. **190,** 134 (1878).

einmal tritt bei dem Zerfließen der Kristalle niemals der Geruch nach Acetaldehyd auf, sondern ein von letzterem durchaus verschiedener, eigentümlicher Geruch, sodann findet beim Zusammenbringen der alkoholischen Lösung des gelb gefärbten Produktes mit Fehlingscher Lösung in der Kälte weder Stickstoffentwicklung noch Abscheidung von reduziertem Kupferoxydul statt.

Ferner sei hier noch darauf hingewiesen, daß die schon von E. Fischer[1]) beobachtete Rotfärbung der alkoholischen Lösung des Hydrazons beim Versetzen mit Alkali nicht, wie E. Fischer[1]) sowie Lockemann und Liesche[2]) anzunehmen scheinen, eine Eigentümlichkeit des Äthylidenphenylhydrazons ist, da nämlich frisch dargestelltes, schneeweißes Hydrazon beim Zusatz von Alkali zu seiner alkoholischen Lösung keine Rotfärbung aufweist, ebensowenig wie reines Benzalphenylhydrazon. Löst man dagegen in Zersetzung begriffenes Äthyliden- oder Benzalphenylhydrazon in Alkohol auf und gibt Alkali hinzu, so färben sich die Lösungen mehr oder weniger dunkelrot, je nach dem Grade der eingetretenen Zersetzung. Bei längerem Kochen der alkoholischen Lösung von reinem Äthylidenphenylhydrazon unter Zusatz von Alkali tritt natürlicher Weise infolge der dadurch herbeigeführten Zersetzung ebenfalls Rotfärbung auf. Kochen der mit etwas Alkali versetzten, alkoholischen Lösung von reinem Phenylhydrazin führt keine Rotfärbung herbei.

Die von Lockemann und Liesche[2]) gemachte Beobachtung der Haltbarkeit des Äthylidenphenylhydrazons in einem mit Wasserstoffgas gefüllten Exsikkator deutet im Zusammenhange mit den vorstehenden Ausführungen darauf hin, daß die Zersetzung des erwähnten Hydrazons beim Aufbewahren an der Luft auf Oxydationsvorgänge zurückzuführen ist. (Dieselbe Vermutung sprechen auch Lockemann und Liesche aus).

Nach diesen beiläufigen Bemerkungen wenden wir uns zur Beantwortung der oben aufgeworfenen Frage zurück, unter welchen Versuchsbedingungen Benzoylderivate des Hydrazons einerseits und des Hydrazins andrerseits erwartet werden

[1]) l. c.
[2]) l. c.

können, und betrachten zunächst die Benzoylierungsvorgänge bei Gegenwart von Natronlauge wie Natriumkarbonatlösung.

Hierbei besteht das Reaktionsgemisch aus zwei Flüssigkeitsschichten; aus einer wässrigen, alkalischen und einer sauren, ätherischen Schicht. Nun sind sowohl das Hydrazon wie das Benzoylchlorid (und das p-Nitrobenzoylchlorid) praktisch unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Äther; infolgedessen wird sich die Reaktion ausschließlich in der ätherischen Schicht abspielen. Beim Hinzufügen der ätherischen Chloridlösung zu der alkalischen Flüssigkeit, welche das Hydrazon suspendiert enthält, wird als erster Vorgang ein sofortiger Zerfall des sich beim Schütteln in Äther auflösenden Hydrazons in Aldehyd und Hydrazin infolge der stark sauren Reaktion der ätherischen Flüssigkeit eintreten, und dann erst erfolgt die Benzoylierung des in statu nascendi befindlichen Hydrazins zu Di- bezw. Tribenzoylderivat. Bei der Zersetzlichkeit aller Hydrazone durch Salzsäure ist es nun wenig wahrscheinlich, daß bei der Einwirkung von ätherischen Chloridlösungen auf irgend ein Hydrazon bei Gegenwart von Natronlauge wie Natriumkarbonatlösung ein Benzoylderivat des ungespaltenen Hydrazons erhalten werden kann, zumal auch sowohl das Benzoyl- wie das p-Nitrobenzoylderivat des Äthylidenphenylhydrazons beim Schütteln mit konzentrierter Salzsäure im Reagenzrohre eine, wenn auch nur geringfügige, Zersetzung (Geruch nach Acetaldehyd) erleiden.

Die Darstellung eines Benzoylderivates des ungespaltenen Hydrazons kann demnach nur dadurch ermöglicht werden, daß eine Einwirkung von freiem Chlorid wie freier Salzsäure auf das betreffende Hydrazon vermieden wird. Beide Forderungen werden durch Verwendung von Pyridin als Kondensationsmittel erfüllt.

Das in Äther leicht lösliche Pyridin vermag bekanntlich sowohl freie Salzsäure anzulagern, wie nach G. Minunni[1]) mit Benzoylchlorid bei Abwesenheit von Feuchtigkeit ein Additionsprodukt zu bilden, welches durch Wasser glatt in salzsaures Pyridin und Benzoesäureanhydrid gespalten wird.

[1]) Gazz. chim. **22**, 2, 213—217; Berl. Ber. **26**, IV, Ref. 54 (1893).

Danach geht bei Verwendung von getrocknetem Pyridin als Lösungs- und Kondensationsmittel bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Äthylidenphenylhydrazon die Reaktion in der Weise vor sich, daß sich beim Hinzufließen der ätherischen Chloridlösung zu der Lösung des Hydrazons in Pyridin zunächst das Additionsprodukt von Benzoylchlorid und Pyridin bildet und daß dann erst das Hydrazon benzoyliert wird, wobei die freiwerdende Salzsäure sofort vom Pyridin aufgenommen wird.

Nach dem Verhalten des p-Nitrobenzoylchlorides bei der Benzoylierung des Hydrazons in Pyridinlösung kann man nun mit ziemlicher Bestimmtheit die Vermutung aufstellen (Angaben hierüber sind in der Literatur nicht aufgeführt), daß das p-Nitrobenzoylchlorid (in analoger Weise wie das Benzoylchlorid) zur Bildung eines Additionsproduktes mit dem Pyridin befähigt ist und daß demnach das Pyridin auch bei der Einwirkung von p-Nitrobenzoylchlorid auf das Äthylidenphenylhydrazon die Rolle eines Überträgers spielt. Mit der vorstehenden Vermutung steht im Einklange der vollständige Zerfall des p-Nitrobenzoylchlorides in Salzsäure und das betreffende Anhydrid, sobald bei der Einwirkung von p-Nitrobenzoylchlorid auf das erwähnte Hydrazon bei Gegenwart von Pyridin nicht aufs sorgfältigste getrocknete Reagentien verwendet wurden.

Zusammenfassung.

1. Vom p-Benzoylphenylhydrazin wurde ein Kondensationsprodukt mit Formaldehyd vom Smp. 245° und ein normales Hydrazon des Acetaldehyds vom Smp. 128—129° dargestellt.

2. Die beim Versetzen der alkoholischen Lösung des Äthylidenphenylhydrazons mit Alkalilauge auftretende Rotfärbung ist keine Eigentümlichkeit des Hydrazons selbst, sondern stellt sich erst ein, wenn das Hydrazon bis zum gewissen Grade durch Luftoxydation zersetzt ist.

3. Durch Einwirkung von p-Nitrobenzoylchlorid auf hoch- wie niedrigschmelzendes Äthylidenphenylhydrazon in Pyridinlösung entsteht das p-Nitrobenzoyläthylidenphenylhydrazon vom Smp. 116—116,5°.

4. Bei Anwendung von Kondensationsmitteln (Chlorzink) bleibt das p-Nitrobenzoyläthylidenphenylhydrazon unverändert; es ist als Derivat des niedrigschmelzenden Hydrazons aufzufassen.

5. Aus dem p-Nitrobenzoyläthylidenphenylhydrazon entstehen durch Reduktion mittelst Zinkstaubs und verdünnter Schwefelsäure das p-Äthylamidobenzanilid vom Smp. 135,5° bis 136,5° und Ammoniak.

6. Die Reduktion der p-Nitrobenzoesäurederivate zu den entsprechenden Amidoverbindungen läßt sich nicht nur mit Zinn und konzentrierter Salzsäure, sondern auch entgegen den Angaben von J. Wilbrand und F. Beilstein mit Zink und verdünnter Schwefelsäure ausführen.

7. Methylamin gibt mit Nesslers Reagenz einen gelben, Äthylamin einen weißen Niederschlag.

8. Die Anilide aromatischer Säuren sind den gewöhnlichen Verseifungsmitteln (wie konzentrierter Salzsäure und alkoholischer Kalilauge) gegenüber sehr beständig und werden erst durch mehrstündiges Erhitzen in alkoholischer Lösung mit rauchender Salzsäure im Bombenofen auf 130° vollständig verseift.

9. Neu dargestellt wurden außerdem folgende Verbindungen:

a) das Di-p-nitrobenzoylphenylhydrazin vom Smp. 223°;

b) das p-Amidobenzanilid vom Smp. 137—138°;

c) das p-Nitrobenzäthylanilid vom Smp. 119—120°;

d) das p-Amidobenzäthylanilid vom Smp. 161°;

e) die p-Äthylamidobenzoesäure vom Smp. 177—178°;

f) das p-Äthylamidobenzanilid vom Smp. 135,5—136,5°;

g) das p-Nitrobenzanilid schmilzt nicht, wie in der Literatur angegeben, bei 204°, sondern bei 217,5—218,5° und hat auch andere Löslichkeitsverhältnisse.

Anhang.

Erfahrungen bei der organischen Elementaranalyse.

Im allgemeinen wurde die schon von O. Liesche[1]) beobachtete Tatsache, hauptsächlich bei der Stickstoffbestimmung, sehr unangenehm empfunden, daß die am Stickstoff benzoylierten Substanzen besonders schwer verbrennlich waren.

Bei der Stickstoffanalyse genügte es nicht, die betreffende Substanz mit feinem Kupferoxyd zu mischen, da zuweilen bei dem Erhitzen der Stelle der Verbrennungsröhre, an der sich die zu analysierende Substanz befand, ein Teil nach der von Kupferoxyd freien, oberen, inneren Wandung der Röhre sublimierte und sich hier hartnäckig der Zersetzung widersetzte. Um gute und unter sich übereinstimmende Resultate zu erzielen, blieb in solchen Fällen nichts anderes übrig als entweder die Röhre mehrere Stunden hindurch der Erhitzung durch die hochbrennenden Flammen auszusetzen oder, falls die Zeit knapp war, mit größter Vorsicht die Röhre um 180° zu drehen.

Die C- und H-Bestimmung lieferte hingegen immer brauchbare Resultate, wenn ein Verfahren eingeschlagen wurde, das sich in einigen Punkten von dem sogenannten vereinfachten Dennstedtschen Verfahren unterschied.[2])

---

[1]) Inaug.-Diss., Leipzig 1904.

[2]) M. Dennstedt, Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse. Hamburg. Otto Meissners Verlag. 1906. II. Aufl.; vgl. auch Zeitschr. f. anal. Chem. **41**, 525 (1902); ebenda **42**, 417 (1903). — Chemiker-Zeitung **28**, 35 (1904); **29**, 52 (1905). — Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 30 (1904); **19**, 1134 (1905). — Berl. Ber. **39**, 1623 (1906). — Journ. f. prakt. Chem. **73**, 570 (1906).

Die Verbrennungsröhre wurde nicht mit Platinquarz als Kontaktsubstanz, wie Dennstedt empfiehlt, sondern nach der Methode von Liebig mit grobem Kupferoxyd und mit Kupferoxydspiralen beschickt, wobei man die vor dem Porzellanschiffchen mit der Substanz sonst befindliche Spirale fortlassen konnte. Die Länge der groben Kupferoxydschicht, die beiden abschließenden, kleinen Kupferoxydspiralen mitgerechnet, betrug 20 bis höchstens 25 Zentimeter.

Als Absorptionsmittel für die Stickoxyde diente Dennstedtsches Bleisuperoxyd, welches im vorderen Teile der Röhre in drei Porzellanschiffchen verteilt wurde. Da bei Verwendung von Dennstedtschem Bleisuperoxyd an Stelle der schwierig zu trocknenden Spirale von metallischem Kupfer von Anfang an im Sauerstoffstrome verbrannt werden konnte, unterließ man das Mischen der Substanz mit feinem Kupferoxyd und konnte vor allem die Analyse schwer verbrennlicher, stickstoffhaltiger Substanzen in bedeutend kürzerer Zeit zu Ende bringen als nach dem alten Verfahren.

Das erste Schiffchen mit Bleisuperoxyd wurde gegen die Hitze im hinteren Teile der Röhre durch eine Asbestplatte geschützt, während man die am vorderen Teile vorgeschobene Platte fortließ und das sich bei der Verbrennung hier ansammelnde Wasser mit nicht zu heißen Kacheln wegen der Gefahr des Springens der Röhre vertrieb. Da das Bleisuperoxyd begierig Wasser anzieht und erst beim Erhitzen wieder abgibt, wurde nach beendeter Analyse die Röhre nicht mit einem geraden Chlorcalciumrohre, sondern mit einem mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Kugelröhrchen verschlossen; und vor jeder Verbrennung überzeugte man sich durch Anwärmen des vorderen Teiles der Röhre davon, daß das Bleisuperoxyd auch wirklich vollkommen trocken war.

Bei Verwendung von Platinquarz nach Dennstedt fehlt jeder Anhalt dafür, ob nicht Gase und Dämpfe unzersetzt die Röhre verlassen; die vorgeschaltete Flasche mit Palladiumchlorür scheidet zwar in diesem Falle einen sckwarzen Niederschlag ab, aber einmal reagiert das Palladiumchlorür nicht momentan auf reduzierende Gase und dann kommt vor allen Dingen die Wahrnehmung zu spät.

Verwendet man dagegen Kupferoxyd an Stelle des Platinquarzes, so kann man jeder Zeit genau verfolgen, bis wieweit die Reduktion zu metallischem Kupfer vorgeschritten ist, und danach seine Vorsichtsmaßregeln treffen. Das Kupferoxyd bildet ein Sauerstoffreservoir, welches auch in den Fällen, wo der Sauerstoffstrom zu schwach ist, verhindert, daß unverbrannte Substanz hindurchgeht.

Vita.

Ich, Theodor Lobenstein, evang.-luther. Konfession, wurde am 14. März 1878 als Sohn des Mühlenbesitzers Andreas Lobenstein in Hann.-Münden geboren.

Nach Absolvierung des Realprogymnasiums meiner Vaterstadt besuchte ich das Realgymnasium in Cassel, das ich Ostern 1896 mit dem Zeugnis der Reife verließ, um an der Universität Göttingen Chemie zu studieren. Michaelis 1897 bezog ich die Universität Leipzig, woselbst ich das Verbandsexamen ablegte.

Ich besuchte die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren und Dozenten in Göttingen: Fischer, Henking, Wallach; in Leipzig: Beckmann, Credner, Hasse, Heinze, Ostwald, Pfeffer, Pohle, Siegfried, Wagner, Weddige, Wiener und Wislicenus.

Nach Fertigstellung der vorliegenden Arbeit war ich vom 1. April 1907 bis 29. Februar 1908 am landwirtschaftlichen Institut der Universität Leipzig als Assistent bei Herrn Prof. Dr. F. Falke tätig und seit dem 1. März 1908 bin ich Assistent an der landwirtschaftlichen Versuchsstation Leipzig-Möckern.